

## 2 Teoria

A emissão de luz nos *OLEDs* ocorre devido à recombinação de pares elétrons-buracos, que resultam na formação de quase-partículas denominadas éxcitons<sup>[33]</sup>. A formação dos éxcitons, promovida por uma excitação elétrica, é governada pela estatística de spin, formando, éxcitons singleto (S) e tripleto (T), dos quais 25% correspondem a éxcitons singleto e 75% a éxcitons tripleto<sup>[34,49]</sup>.

Nos compostos orgânicos, os éxcitons tripleto decaem não radiativamente, dissipando a energia na maior parte em forma de calor. Assim, a eficiência dos *OLEDs* fluorescentes limita-se somente aos 25% dos éxcitons singleto gerados no processo. A radiação emitida deve-se ao rápido processo de decaimento do estado singleto para o estado fundamental, sendo o seu comprimento de onda definido pelo “*gap* de energia” entre estes estados<sup>[34]</sup>.

*OLEDs* baseados em complexos de metais de transição (bloco d) ou metais de transição interna (bloco f) que apresentam fosforescência, ou seja, apresentam transições proibidas, como o acoplamento spin-órbita (SOC – *spin-orbit coupling*)<sup>[15,50,51]</sup>, pode promover um aumento de eficiência quatro vezes maior do que em *OLEDs* fabricados a partir de semicondutores orgânicos (emissores fluorescentes)<sup>[13,14,52]</sup>. Os princípios físicos dos estados de energia em complexos serão estudados e a origem da fosforescência explicada, bem como a abordagem para a classificação dos complexos emissores de acordo com as propriedades fotofísica, fotoelétrica e o desempenho dos *OLEDs*.

A eficiência luminosa dos *PHOLEDs* pode ser melhorada<sup>[16,53]</sup>, no entanto, os decaimentos radiativos destes estados de tripleto podem ser relativamente pequenos e difíceis de observar, principalmente à temperatura ambiente. Desta forma, o uso de moléculas com alta eficiência na eletrofosforescência dentro de um material hospedeiro (denominado matriz) pode resultar na formação de éxcitons diretamente nas moléculas do dopante ou através das moléculas da matriz, o que por sua vez resultasse na difusão dos decaimentos radiativos do tripleto. Assim, estes complexos fornecem uma ferramenta conveniente para examinar o tipo de transferência de energia que surge a partir da matriz para o dopante<sup>[50,51,54]</sup>.

## 2.1. Complexos Emissores

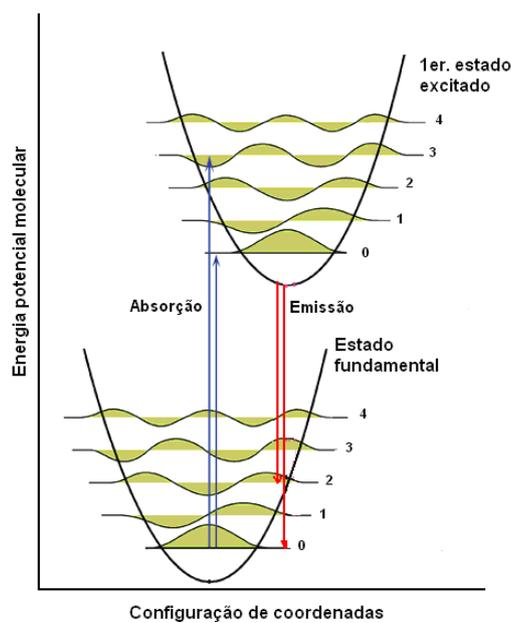
### 2.1.1. Transições ópticas dos complexos

Geralmente as moléculas de baixo peso molecular, complexos ou os polímeros possuem pelo menos uma centena de átomos dificultando desta forma a sua análise. Portanto, os estudos das transições moleculares basearam-se na aproximação de Born-Oppenheimer, assumindo que a função de onda de uma molécula pode ser analisada em seus componentes nucleares e eletrônicos. Devido a que o núcleo possui uma massa muito maior que as dos elétrons, sua velocidade é praticamente pequena. De esta forma, o núcleo sente a influencia dos elétrons como se fosse uma nuvem de carga, no entanto os elétrons sentem que os núcleos estiveram estáticos. Assim, os elétrons se adaptam “instantaneamente” a qualquer posição dos núcleos. Então, ao escolher diferentes arranjos nucleares, e repetindo o cálculo de energia dos elétrons, a estrutura de equilíbrio de uma molécula pode ser determinada. Permitindo que com este conjunto de soluções obtidas construïrem uma curva de energia potencial molecular como uma função das coordenadas de configuração <sup>[36]</sup>.

Em forma análoga a esta aproximação em transições ópticas encontra-se o Princípio de Frank-Condon que explica a intensidade das transições vibracionais. As transições vibracionais são os saltos simultâneos entre os níveis de energia eletrônica e vibracional de uma molécula devido à absorção e emissão do fóton que ocorrem em tempos de  $10^{-15}$ s e  $10^{-13}$ s, respectivamente <sup>[15,36]</sup>. A Fig.2.1 mostra os processos de absorção e de emissão dos elétrons, onde estes são excitados opticamente para os níveis vibracionais dos estados eletrônicos mais elevados (primeiro estado excitado), e depois de um certo tempo, os elétrons relaxam do estado excitado para o estado de menor multiplicidade antes de atingir o estado fundamental. Estas transições que alteram a configuração eletrônica, mas preservam as coordenadas nucleares, são conhecidas como transições verticais <sup>[55]</sup>.

Comparando o comportamento de este tipo de transições ópticas em semicondutores orgânicos é, entretanto, bastante diferente daquele observado em semicondutores inorgânicos. Em moléculas orgânicas quando é absorvido um fóton, este transfere energia desde o estado fundamental para o primeiro estado excitado, com isso implica uma redistribuição da densidade eletrônica entre os estados vibracionais de este estado. Como consequência, o fóton surgira do nível energeticamente mais baixo emitindo energias menores que a

daquele absorvido. Por esta razão os espectros de fotoluminescência das moléculas orgânicas são deslocados no vermelho, este tipo de deslocamento é conhecido como deslocamento de Frank-Condon. Estes deslocamentos podem ser tão grandes quanto a 1eV em algumas moléculas, tornando-as transparentes a sua própria emissão <sup>[36,55]</sup>.



**Figura 2.1:** Esquema das bandas de energia e dos processos de absorção e emissão (princípio de Franck-Condon) (gráfico modificado <sup>[55]</sup>).

### 2.1.2. Regras de conservação do spin

No estado fundamental das moléculas orgânicas encontramos dois elétrons com spins opostos (Princípio de exclusão de Pauli) <sup>[36,55]</sup>. Os elétrons neste estado fundamental ou orbital molecular ocupado mais alto (*HOMO*) estão propensos a participar da transferência de elétrons ou de transições ópticas. Os elétrons restantes ocupam orbitais preenchidos. Portanto, o sistema pode ser descrito por um problema de dois elétrons, tendo um spin total igual a 0 ou 1. De acordo com a degeneração do spin,  $S = 0$  é chamado singlete e  $S = 1$  tripleto, com funções de onda de spin da seguinte forma:

$$\varphi_{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \uparrow(1) \downarrow(2) - \downarrow(1) \uparrow(2) \right] \quad (2.1)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \uparrow(1) \downarrow(2) + \downarrow(1) \uparrow(2) \right] \quad (2.2)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=1} = \uparrow(1) \uparrow(2) \quad (2.3)$$

$$\varphi_{S=1, S_z=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow(1) \downarrow(2) + \downarrow(1) \uparrow(2)) \quad (2.4)$$

A função de onda total do sistema de dois elétrons tem que ser anti-simétrica em relação aos elétrons. Como resultado, a função de onda espacial é simétrica para o estado singleto, e anti-simétrica para o estado tripleto. Como o operador do momento dipolar  $-eR_1 - eR_2$  é simétrico e as funções de onda espacial dos estados inicial e final têm simetria diferente, então o momento de transição de dipolo é igual a:

$$\mu = -e \langle \psi_f(R_1, R_2) | R_1 + R_2 | \psi_i(R_1, R_2) \rangle \quad (2.5)$$

O momento dipolar será zero na troca de elétrons, caso contrario muda do sinal <sup>[15]</sup>. No entanto, o momento de dipolo não depende da rotulagem dos elétrons. Podemos concluir que as funções de onda de spin dos estados inicial e final devem ter a mesma simetria que as componentes espaciais. Assim, somente transições ópticas de singleto-singleto e tripleto-tripletto são permitidas.

Com a síntese das novas moléculas de complexos existem muitas interações que têm a capacidade de misturar os estados de singleto e tripleto do metal com o ligante, entre eles se encontram: o acoplamento spin – órbita, o acoplamento spin – rede e o acoplamento hiperfino. Para o sistema do íon de metal de transição do bloco d (Írídio) o mais significativo é o acoplamento spin – órbita <sup>[34]</sup> e para os sistemas que contém o íon de transição do bloco f (Európio) ocorre transferência de energia intra-molecular <sup>[17,38,57]</sup>, resultando a transição singleto-tripletto.

### 2.1.2.1. Acoplamento Spin-Orbita

O acoplamento spin – órbita (*SOC – spin-orbit coupling*) é o resultado da interação magnética (quântica) entre o momento magnético do spin (S) e o momento magnético do orbital (L). <sup>[16,36,55]</sup> de um átomo ou molécula. ,

No caso das moléculas o SOC pode misturar estados de singleto dentro dos estados de tripleto e vice-versa, destruindo desta forma os estados puros e sua natureza de ortogonalidade. Isso quer dizer que a interação do SOC

adiciona um termo no operador Hamiltoniano, como se mostra na seguinte equação:

$$H_{total} = H_0 + H_{rep} + H_{SO} \quad (2.6)$$

Onde primeiro termo é o Hamiltoniano ordinário ( $H_0$ ), o segundo termo é a contribuição das repulsões eletrônicas ( $H_{rep}$ ) e o último termo é a contribuição da interação spin – órbita ( $H_{SO}$ ). As propriedades do operador  $H_{SO}$  podem ser deduzidas pelo campo potencial nuclear, mas as propriedades são mais fáceis de analisar num campo esférico, o qual é usado como uma aproximação para as moléculas. O Hamiltoniano do spin-órbita se descreve da seguinte forma:

$$H_{SO} = \sum_i^n \sum_j^m C r_{ij}^{-1} \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} (l_{xi} S_{xi} + l_{yi} S_{yi} + l_{zi} S_{zi}) \quad (2.7)$$

Na equação 2.7,  $r_{ij}$  corresponde à distância do  $i$ -ésimo elétron para o  $j$ -ésimo núcleo,  $l$  e  $s$  são os operadores do orbital e do spin do  $i$ -ésimo elétron,  $n$  e  $m$  são os números de elétrons e núcleos respectivamente, e  $C$  é uma constante. Considera-se ainda, que a magnitude da interação do spin – órbita depende do valor médio de  $(1/r)(dV/dr)$  para os elétrons.

Além disso, para um núcleo sem nenhum tipo de interação eletrônica o potencial é igual a:  $V=(Ze/r)$ , onde  $(1/r)(dV/dr) = (Ze/r^3)$ . Por outro lado, para um núcleo que é rodeado por elétrons, as mudanças do potencial são muito mais rápidas com  $r$  devido à rápida mudança da blindagem produzida pelos elétrons quando o núcleo é abordado. Portanto, a interação spin – órbita tende a ser forte para átomos com alto número atômico e para orbitais que conseguem penetrar o núcleo. Considerando somente a componente  $x$ , o Hamiltoniano de spin – órbita para moléculas em um campo de potencial centrado se escreve da seguinte forma:

$$H_{SO}^x = \frac{1}{2n} \sum_i^n \sum_k^n (A_i l_{xi} + A_k l_{xk}) (S_{xi} + S_{xk}) + \frac{1}{2n} \sum_i^n \sum_k^n (A_i l_{xi} - A_k l_{xk}) (S_{xi} - S_{xk}) \quad (2.8)$$

em que:

$$A_i = \sum_j^m \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \left( \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} \right), \quad A_k = \sum_j^m \left( \frac{1}{r_{kj}} \right) \left( \frac{dV(r_{kj})}{dr_{kj}} \right)$$

Na equação acima  $j$  é um núcleo,  $r_{ij}$  é a distância do elétron  $i$  até o núcleo  $j$ , e o somatório abrange todos os elétrons e o núcleo. A equação 2.8 para uma componente é mais completa que a equação (2.7), porque inclui o acoplamento do spin – órbita do elétron  $i$  com o campo de repulsão do elétron  $k$ . Ambos os termos da equação (2.8) são simétricos para um intercâmbio de elétron, portanto, a anti-simetria é retida quando  $H_{SO}^X$  opera sobre alguma função de onda. No entanto, existe também a parte simétrica ( $S_{xi} + S_{xk}$ ) e a parte anti-simétrica ( $S_{xi} - S_{xk}$ ) do spin. Assim, se o spin simétrico opera sobre uma função de onda anti-simétrica a função de onda gerada é uma função anti-simétrica. Por outro lado, se o spin anti-simétrico opera na mesma função de onda este gera uma função simétrica na sua componente de spin. O seja, o fator que diferencia a função de onda das diferentes multiplicidades é a parte do spin que pode ser simétrico (triplete) ou anti-simétrico (singleto). Em outras palavras, o segundo termo da equação (2.8) é responsável por misturar os estados de diferente multiplicidade e desse modo incrementar a probabilidade de transição  $S \leftrightarrow T$ .

A função de onda do estado triplete perturbado é

$${}^3\psi = {}^3\phi^0 + \sum_i \left[ \frac{\langle {}^1\phi_i^0 | H_{SO} | {}^3\phi^0 \rangle}{|{}^3E^0 - {}^1E_i^0|} \right] {}^1\phi_i^0 \quad (2.9)$$

onde  ${}^3\phi^0$  é a função do estado triplete não perturbado,  ${}^1\phi_i^0$  são as funções de singleto perturbadas e  ${}^3E^0$  e  ${}^1E_i^0$  são as energias dos estados de triplete não perturbados e dos estados de singleto perturbados respectivamente. Os termos que se encontram entre  $\langle \rangle$  são os coeficientes de mistura de estados.

A função de onda do estado fundamental perturbado é:

$${}^1\psi_0 = {}^1\phi_0^0 + \sum_i \left[ \frac{\langle {}^1\phi_0^0 | H_{SO} | {}^3\phi_i^0 \rangle}{|{}^1E_0^0 - {}^3E_i^0|} \right] {}^3\phi_i^0 \quad (2.10)$$

onde  ${}^1\phi_0^0$  é a função do estado fundamental não perturbado,  ${}^3\phi_i^0$  são as funções de triplete puro perturbado, e  ${}^1E_0^0$  e  ${}^3E_i^0$  são as energias dos estados fundamental não perturbado e dos estados de triplete perturbados respectivamente. Os termos entre  $\langle \rangle$  são os coeficientes de mistura de estados.

A integral do momento de transição,  $M$ , entre  ${}^1\psi_0$  e o estado de tripleto mais baixo  ${}^3\psi_1$  é:

$$\begin{aligned} \langle {}^1\psi_0 | er | {}^3\psi_1 \rangle = & \sum_i \left[ \frac{\langle {}^1\phi_0^0 | H_{so} | {}^3\phi_i^0 \rangle}{|{}^1E_0 - {}^3E_i^0|} \right] \langle {}^3\phi_i^0 | er | {}^3\phi_1^0 \rangle \\ & + \sum_i \left[ \frac{\langle {}^1\phi_i^0 | H_{so} | {}^3\phi_1^0 \rangle}{|{}^3E_1^0 - {}^1E_i^0|} \right] \langle {}^1\phi_i^0 | er | {}^1\phi_0^0 \rangle \end{aligned} \quad (2.11)$$

Nestas condições a fosforescência pode ter uma polarização que depende das transições do  $S_i \leftrightarrow S_0$  e  $T_i \leftrightarrow T_0$ , e assume-se, que para um determinado singleto perturbado,  ${}^1\phi_p^0$ , tem uma forte mistura com um estado de tripleto puro mais baixo  ${}^3\phi_i^0$  e o estado fundamental não está perturbado, então

$$\langle {}^1\psi_0 | er | {}^3\psi_1 \rangle = \frac{\langle {}^1\phi_p^0 | H_{so} | {}^3\phi_1^0 \rangle}{|{}^3E_1^0 - {}^1E_p^0|} \langle {}^1\phi_p^0 | er | {}^1\phi_0^0 \rangle \quad (2.12)$$

onde  ${}^1E_p$  é a energia do singleto perturbado. Deste modo, se pode observar que a intensidade da transição  $T \leftrightarrow S$  é obtida da transição  $S_p \leftrightarrow S_0$ . O fator  $\langle {}^1\phi_p^0 | H_{so} | {}^3\phi_1^0 \rangle$  é proporcional ao fator de acoplamento spin – órbita,  $\zeta_{n,1}$ , o qual para um átomo de hidrogênio é igual a

$$\left[ \frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2 a_0^3} \right] \left[ \frac{Z^4}{n^3 (l+1)(l+\frac{1}{2})l} \right] \quad (2.13)$$

onde  $Z$  é o número atômico do átomo em estudo,  $n$  é o número quântico principal e  $l$  é o momento angular do orbital elétron de referência. Como a probabilidade de transição é proporcional a  $\langle {}^1\psi_0 | er | {}^3\psi_1 \rangle^2$ , a probabilidade de  $S \leftrightarrow T$  depende de  $Z^8$  e  $1/r^6$ . Esta dependência de  $r$  e um valor alto de  $Z$  são aplicados como uma aproximação única para moléculas em um campo de potencial centrado [36,55].

### 2.1.3. Fosforescência

Ao considerarmos a emissão fosforescente por um complexo, levaremos em conta os fatores mais importantes, (a) a natureza do ligante, (b) a natureza do metal, (c) a natureza da perturbação (se o metal perturba os níveis do ligante ou se o ligante perturba os níveis do metal) e os (d) os processos de transferência de energia e carga intermolecular <sup>[36]</sup>. De forma geral, as propriedades da fotoluminescência e eletroluminescência são estritamente determinadas pela natureza dos orbitais moleculares, os quais são responsáveis pelos estados fundamentais e os estados excitados de energia mais baixa. Estes são chamados orbitais de fronteira <sup>[16]</sup>.

#### 2.1.3.1. Complexos baseados em íons de metais de transição do bloco d

No caso dos complexos que possuem íons de átomos pesados de metal como: Ir<sup>3+</sup>, Pt<sup>3+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, entre outros, as diferentes excitações entre os vários orbitais moleculares considerados são as seguintes:

- As excitações no ligante central (*LC – ligand centered*), por exemplo, os de caráter  $\pi-\pi^*$ .
- As excitações no metal central (*MC – metal centered*), por exemplo, o de caráter d-d\*.
- As excitações de transferência de carga do metal ao ligante (*MLCT – metal to ligand charge transfered*), por exemplo, os de caráter d- $\pi^1$ .

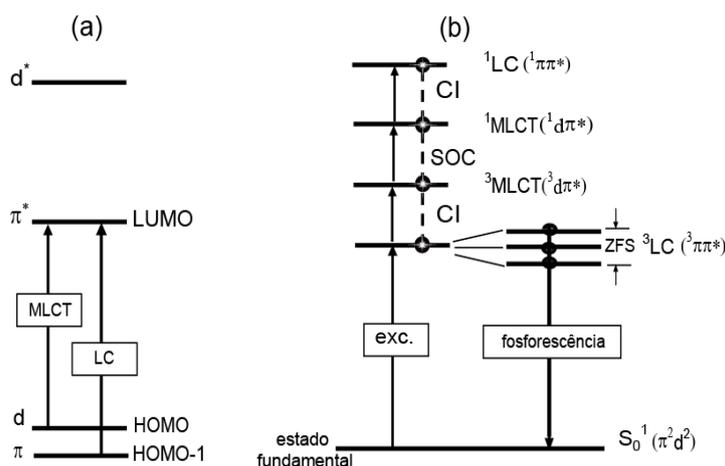
Nos complexos de Irídio verifica-se uma mistura mecânico-quântica entre os estados de singleto e tripleto do *LC* e *MLCT* (<sup>1</sup>*LC*, <sup>3</sup>*LC*, <sup>1</sup>*MLCT*, <sup>3</sup>*MLCT*, respectivamente) chegando a obter estados de tripleto de energia mais baixa com emissão à temperatura ambiente.

A mistura pode ocorrer em primeira instância desde o orbital-d com uma mistura principalmente no *HOMO* do caráter  $\pi$ , ou seja, para transições  $\pi d \rightarrow \pi^*$ . A Figura 2.2 ilustra um diagrama simplificado dos orbitais moleculares para um determinado complexo e como estes orbitais moleculares estão relacionados com os estados de energia.

<sup>1</sup> Os asteriscos referem-se aos estados excitados dos orbitais moleculares.

Nesta figura, verifica-se que para um único estado do ligante com orbital- $\pi$  (*HOMO-1*) e um único orbital-d (*HOMO*) são considerados os orbitais de fronteira ocupados com dois elétrons cada um. O orbital ocupado mais baixo (*LUMO*) possui um único caráter  $\pi^*$ . O caráter  $d^*$  encontra-se representado no esquema, mas este estado não contribui à emissão.

A Figura 2.2a apresenta duas excitações: uma na transição *MLCT* e outra na transição *LC* entre seus correspondentes orbitais moleculares. A Figura 2.2b apresenta a mistura mecânico-quântica entre as transições de singlete e tripleto do *LC* e *MLCT* devido ao acoplamento spin-órbita (*SOC*) e os diferentes decaimentos não radiativos como o cruzamento entre sistemas (*SIC*)<sup>[36, 58]</sup> e a conversão interna (*CI*)<sup>[36,58]</sup>. Os estados verificados correspondem a um estado de singlete do  $^1LC$  e um de  $^1MLCT$ , respectivamente; além de três sub-estados de tripleto para  $^3LC$  e três sub-estados de tripleto para  $^3MLCT$ . A presença do acoplamento de spin-órbita induz, também, um desdobramento de campo zero (*ZFS – zero field splitting*)<sup>[16,36]</sup>.



**Figura 2.2:** (a) Diagrama para os orbitais moleculares para um composto com um único orbital  $\pi$ ,  $d$  e  $\pi^*$  e as respectivas transições *MLCT* e *LC*. (b) Diagrama que apresenta os oito estados de energia que mistura as transições *MLCT* e *LC*<sup>[16]</sup>.

### 2.1.3.2. Complexos baseados em íons de terra rara (bloco f)

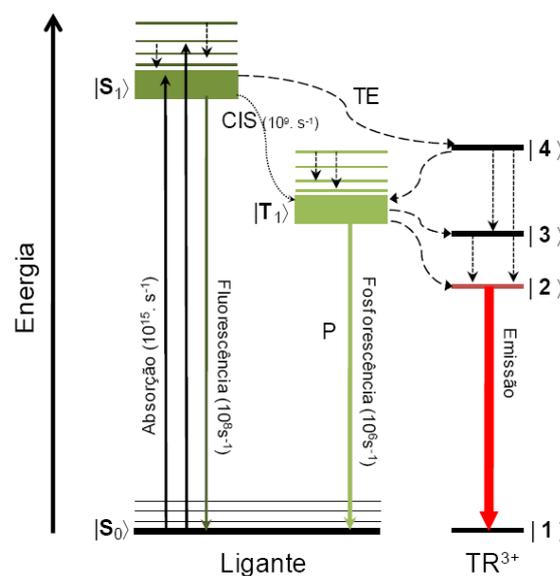
A eletroluminescência dos complexos baseados nos íons de terra rara apresenta um espectro de emissão característico de linhas finas a partir das transições eletrônicas do íon central, com tempos de vida de estado excitado longos (micro a milissegundos), e uma alta eficiência da luminescência<sup>[16,17,48,57]</sup>. Este tipo de emissão ocorre devido ao seu comportamento atômico, oriundo da

blindagem efetiva dos orbitais  $4f$  através dos orbitais  $5s^25p^6$  e das transições eletrônicas  $f \leftrightarrow f$  proibidas por paridade ( $\Delta l = \pm 1$ ) [59,60].

As transições dos elétrons  $4f$  são responsáveis pelas características fotofísicas de grande interesse, com regras de seleção de dipolo elétrico (Regra de Laporte) que proíbem estas transições, mas que podem ser relaxadas por diversos mecanismos [61]. Entre eles, o acoplamento com estados vibracionais, no qual uma vibração molecular muda temporariamente o arranjo geométrico ao redor do íon metálico, ou seja, sua simetria.

Outros mecanismos que permitem o relaxamento das regras de seleção são: i) mistura do momento angular  $J$  com funções de onda de paridades opostas, como orbitais  $5d$ , orbitais ligantes ou estados de transferência de carga [61,62]; ii) acoplamento entre estes estados vibracionais e eletrônicos, iii) dependência das funções de onda  $4f$  da interação entre os orbitais  $4f$  e os ligantes orgânicos coordenados ao íon de metal central; cuja interação é pequena em virtude da blindagem dos orbitais  $4f$  pelas camadas mais externas.

Nesse sentido, ligantes orgânicos têm sido cada vez mais utilizados para a produção de complexos de íons terras-raras [63,64]. A excitação é feita no comprimento de onda de absorção do ligante orgânico e a energia é transferida para o íon terra-rara, que por sua vez emite luz no seu comprimento de onda característico. Na Figura 2.3 é apresentado este mecanismo de transferência de energia, que é conhecido como “efeito antena” e os diferentes decaimentos radiativos que se podem observar nestes tipos de complexos lantanídeos.



**Figura 2.3:** Diagrama de energia com mecanismos de transferência de energia entre um ligante orgânico e um íon terra-rara [64].

Quando o ligante orgânico absorve fótons, os elétrons presentes no estado fundamental são excitados para o primeiro estado excitado de singlete, então ocorrem os decaimentos não radiativos (conversão interna – CI) entre seus níveis vibracionais e os decaimentos entre os estados de singlete e tripleto (cruze de inter-sistemas – SCI). A etapa seguinte envolve os decaimentos radiativos provenientes dos estados de singlete e/ou tripleto do ligante (fluorescência ou fosforescência, respectivamente) e os decaimentos radiativos do íon de terra rara, que ocorre devido à transferência de energia intramolecular do ligante para o estado excitado do íon metálico (“efeito antena”), que então decai radiativamente para estado fundamental com a emissão característica do íon terra rara [17,18].

Muitos complexos de terra-rara contendo ligantes orgânicos que atuam como “antenas” apresentam intensa luminescência, mas a eficiência desta transferência intramolecular depende da estrutura eletrônica do ligante coordenado ao íon. Ou seja, a escolha do ligante adequado mostra-se crucial para a obtenção de complexos com elevada luminescência. Para que a transferência intramolecular seja eficiente, favorecendo a emissão do íon de terra rara, é preciso que os níveis de tripleto do ligante possuam uma energia um pouco maior daquela dos níveis emissores do íon terra rara. Caso esta condição não seja satisfeita, a retro-transferência é favorecida, o que pode resultar em fenômenos como fluorescência atrasada do ligante ou dissipação de energia [1,17,18].

#### 2.1.4. Processo de transferência de energia e carga

Nesta seção vamos a considerar a transferência de energia e carga nos dispositivos semicondutores orgânicos fosforescentes (*PHOLEDs*). Os complexos baseados nos íons de metal ( $\text{Ir}^{+3}$ ,  $\text{Pt}^{+3}$ ,  $\text{Re}^{+3}$ ,  $\text{Os}^{+3}$ , etc) ou os complexos baseados nas terras raras ( $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$ , etc.) são considerados altamente desordenados, pois existe uma tendência em criar espalhamento nos níveis de energia molecular e no espaçamento intermolecular [65,66].

A sobreposição intermolecular de energia, as cargas e os estados excitados só estão ligados intimamente às moléculas individuais. Por outro lado, a transferência de energia só ocorre através de saltos produzidos termicamente desde uma molécula à outra [67,68].

### 2.1.4.1. Transferência de energia entre matriz e complexo

Para maximizar o desempenho de um dispositivo eletroluminescente orgânico pode-se utilizar um semicondutor orgânico hospedeiro (matriz) dopado com um composto fosforescente. Este sistema permite dispersar o material fosforescente para evitar a supressão da luminescência devido ao efeito de concentração do mesmo. De fato, embora algumas moléculas fosforescentes que formam a camada emissora (matriz/dopante) possam receber cargas e éxcitons diretamente, a maioria de portadores de carga e éxcitons é recebida pela matriz que transfere sua energia para o dopante [16,50,51]. Para que a emissão seja eficiente à temperatura ambiente, mediante a transferência de energia entre uma molécula que tem um alto rendimento de tripleto (doadora) e o tripleto de outra molécula (receptora), é necessário que a energia do tripleto da molécula doadora seja um pouco mais elevada que a energia do tripleto da molécula receptora [69,70]. Os possíveis tipos de transferência de energia que podem existir são: i) Foster, ii) Dexter, e iii) “Efeito antena”, entre outros, dependendo da configuração físico-química das moléculas doadoras e receptoras [44,70,71,72].

#### Transferência de energia tipo Förster

A transferência de energia pode ocorrer por meio da interação dipolo-dipolo. Esta é a transferência de energia tipo Förster, que acontece entre uma distância de 1 a 10nm e em uma escala de tempo de  $10^{-9}$ s [72,73], aproximadamente. Seguindo a regra de ouro de Fermi, pode-se derivar a probabilidade de transição para a transferência de energia tipo Förster:

$$K_{\text{Förster}}(R) = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\epsilon_r^2 R^6} \frac{\alpha_a}{N_a} \frac{1}{\tau_d} \int \frac{F_D(E)F_A(E)}{E^4} dE \quad (2.14)$$

Onde  $\alpha_a = \int \alpha dE$  é o coeficiente de absorção total do receptor em função da energia;  $N_a$  é a densidade das moléculas de receptor;  $\tau_d$  é o tempo de vida do doador;  $F_D(E)$  é o espectro normalizado de emissão dos doadores;  $F_A(E)$  é o espectro normalizado de absorção do receptor; e  $R$  é a distância que separa as moléculas doadoras das receptoras. Podemos reescrever a (2.14) desta forma:

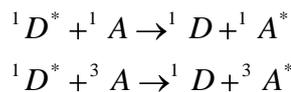
$$K_{Förster}(R) = \left( \frac{1}{\tau_d} \right) \left( \frac{R_o}{R} \right)^6 \quad (2.15)$$

$$R_o^6 = \frac{3\hbar^4 c^4}{4\pi\epsilon_r^2} \frac{\alpha_a}{N_a} \int \frac{F_D(E)F_A(E)}{E^4} dE = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (2.16)$$

$R_o$  corresponde à distância onde a taxa de transferência de energia é igual à taxa de desativação total por todos os outros meios. A eficiência de transferência pode ser expressa como:

$$\eta_{Förster} = \frac{1}{1 + \left( \frac{R}{R_o} \right)^6} \quad (2.17)$$

A regra de seleção de spin  $\Delta S=0$  aplica-se tanto para doador que para o receptor. Assim, as transições permitidas são:



O acoplamento spin-órbita permite transições ópticas com  $\Delta S \neq 0$  no caso dos complexos baseados nos íons metálicos ( $Ir^{3+}$ ), que possuem tempos de vida radiativa dos estados de tripleto mais longos em comparação aos complexos lantanídeos. Desta forma, o processo de transferência de energia ( ${}^3D^* \rightarrow {}^1D$ ) pode ser relativamente importante no processo radiativo dos estados de tripleto dos doadores para os complexos de metal pesado (por exemplo:  $Ir^{3+}$ ). Abaixo a transição Förster de singleto-triplete:



#### Transferência de energia tipo Dexter

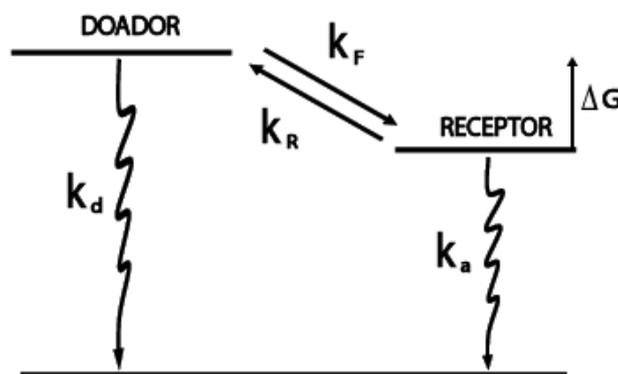
A transferência tipo Dexter é outro mecanismo de desativação dinâmico. A transferência tipo Dexter é de curto alcance que diminui com a distância  $e^{-R}$ , onde  $R$  é a distância entre doador e receptor ( $<1\text{nm}$ ) e depende da sobreposição espacial entre os orbitais moleculares do doador e do receptor. A transferência de energia tipo Dexter requer apenas a conservação de spin total do sistema

doador (matriz)/receptor (complexo) como um todo. Portanto, transferências de energia de tripleto-tripletto e singleto-tripletto são permitidas.

Embora a transferência de energia tipo Dexter seja permitida, a transferência tipo Förster ocorre muito mais rápido o que supera a ocorrência da transferência do tipo Dexter, e torna este tipo de transferência desprezível para estes estados. A troca de elétrons é um processo de curto alcance, extremamente dependente da distância ( $R$ ) entre doador (matriz) e receptor (complexo emissor). A taxa de transferência é dada por:

$$K_{Dexter} \propto J \exp\left(-\frac{2R}{L}\right) \quad (2.18)$$

Na equação 2.18,  $J$  corresponde à integral de sobreposição espectral e  $L$  corresponde a distância característica <sup>[44,58]</sup>. Para determinar a eficiência da transferência tipo Dexter, é necessário relacionar as taxas de relaxamento de éxciton do doador e do receptor ( $k_d$  e  $k_a$ , respectivamente) e as taxas de transferência direta e inversa dos estados de tripleto entre o doador e receptor ( $k_F$  e  $k_R$ ) mostrados na Fig.2.4 e muito bem explicados na literatura <sup>[50,51]</sup>.



**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 <sup>[50]</sup>.

Estes estudos demonstram que para que a transferência de Dexter seja eficiente é necessário que  $k_a \gg k_d$  e que  $k_F \gg k_R \gg k_d$ . No caso  $k_a \gg k_d$  é possível empregar um doador (matriz) com um tempo de vida no estado de tripleto mais

longo que o receptor (complexo emissor), para que a fosforescência do doador ocorra mesmo que a energia do tripleto seja maior do que o doador ( $\Delta G > 0$  na Fig.2.4). No segundo caso ( $k_F \gg k_R \gg k_d$ ) é preciso maximizar a população no estado de tripleto do receptor e evitar eventuais perdas que podem ocorrer no doador.

Para estimar o  $\Delta G$ , as energias de relaxamento do estado de tripleto das moléculas doadoras e receptoras são analisadas a partir dos espectros de luminescência. Devido à baixa probabilidade de transições radiativas provenientes do estado de tripleto à temperatura ambiente, os espectros devem ser obtidos à baixa temperatura para minimizar os decaimentos não radiativos.

Os espectros de luminescência são caracterizados pelo relaxamento de vários estados vibracionais que decaem para o estado fundamental. A diferença de energia entre o primeiro estado de tripleto excitado e o estado fundamental é estimada a partir do estado de maior energia observado na luminescência. Os diferentes experimentos da literatura <sup>[16,50,51]</sup> demonstram qual é a melhor combinação entre uma matriz e um dopante baseados nos valores de magnitude e sinal do  $\Delta G$ :

- i)  $\Delta G \ll 0$ , quando as energias do tripleto da matriz e do dopante são não ressonantes, em este caso  $k_F \gg k_R$ , isso quer dizer que as taxas de transferência são muito maiores.
- ii)  $\Delta G < 0$ , quando a população dos tripletos da matriz e do dopante é significativa, ou seja, estão perto da ressonância. Neste caso  $k_F > k_R$ .
- iii)  $\Delta G > 0$ , quando os decaimentos radiativos residem essencialmente no tripleto da matriz, neste caso  $k_R > k_F$ .
- iv)  $\Delta G \gg 0$ , quando a eficiência da fosforescência é muito pobre e não poderia ser considerado este sistema de combinação de matriz e dopante, neste caso  $k_R \gg k_F$ .

#### 2.1.4.2. Transferência de carga

Os materiais orgânicos podem apresentar estados moleculares excitados que pulam de molécula para molécula conservando sua energia e spin. Desta forma, as cargas podem ser consideradas como partículas ou éxcitons. Em particular, os estados excitados altamente localizados nos materiais orgânicos amorfos são chamados de éxcitons de Frenkel <sup>[3]</sup>. O transporte dos éxcitons

pode ser compreendido como a ocorrência de saltos sucessivos de um elétron e de um buraco para uma molécula vizinha <sup>[73]</sup>.

O campo gerado por uma carga dentro de um material orgânico amorfo distorce a rede local. Esta distorção da rede se move dentro deste material e este conjunto de carga + distorção é conhecido como polaron<sup>2</sup>. Holtstein considera o movimento do polaron em um material quando a sobreposição intermolecular apresenta uma energia de ativação pequena, a qual requeira uma transferência de carga de uma molécula para a outra. A aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer partindo da suposição que a transferência do elétron é muito mais rápida que as mudanças na configuração molecular, determina que o rearranjo nuclear limita a relação do salto do polaron. Portanto, a transferência do elétron num material com sobreposição intermolecular fraca necessita que as primeiras moléculas assumam um arranjo nuclear adequado.

A energia de ativação promove uma transferência de elétrons mínima em relação à distorção requerida para ser produzida nas moléculas do complexo. Assim, é conveniente caracterizar cada molécula por uma coordenada de configuração  $x$ , que representa o desvio da molécula a partir de sua configuração de equilíbrio. Além disso, o polaron pode ser analisado assumindo que a energia de um elétron que reside em uma molécula é igual a:

$$E = E_0 - Ax \quad (2.19)$$

Na equação (2.19)  $E_0$  corresponde a uma constante que representa o incremento de energia que uma molécula sofre quando recebe um incremento de carga, otimizando sua polarização nuclear e eletrônica. A constante  $A$  está relacionada com a polarização do dipolo devida ao excesso de carga. No entanto, as distorções moleculares têm um custo de energia associado e, se representamos as moléculas como simples osciladores harmônicos, então a energia de distorção de uma molécula ( $E$ ), é dada por:

$$E = \frac{1}{2} Kx^2 \quad (2.20)$$

onde  $K$  é a constante da mola. Resolvendo as equações (2.19) e (2.20) teremos uma distorção do equilíbrio de  $\bar{x} = A/K$ . A energia de ligação, devida à distorção de equilíbrio é dada por:

---

<sup>2</sup> Os pólarons se encontram confinados num único conjunto molecular

$$E_b = -\frac{A^2}{2K} \quad (2.21)$$

Agora, se consideramos um sistema de duas moléculas onde cada molécula se encontra em seu estado fundamental com sua respectiva energia, a transferência do elétron ocorre quando há uma distorção em que os níveis eletrônicos de cada molécula se encontram em ressonância. A energia total para este sistema é igual a:

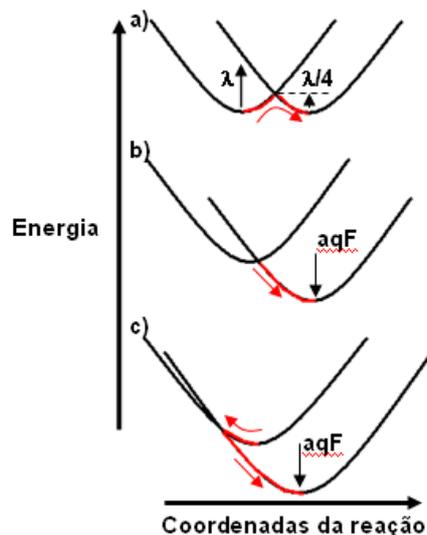
$$U_1 + U_2 = \frac{(\Delta - 2E_b)}{8E_b} + E_0 + E_b \quad (2.22)$$

onde  $\Delta = E_2 - E_1$  é a diferença de energia das duas moléculas. Podemos associar agora as energias das moléculas à energia de ativação, ou seja:  $E_A = (U_1 + U_2) - (E_0 + E_b)$ , onde a relação de salto do polaron pode ser expressa como:

$$k \propto \exp\left[\frac{-E_A}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{-(\Delta + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (2.23)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\lambda = 2|E_b|$  e  $T$  é a temperatura.

A Fig. 2.5, fornece uma representação do salto de uma carga entre duas moléculas idênticas com a mesma energia no estado fundamental.



**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) <sup>[15]</sup>.

Se a barreira de energia das moléculas é igual a  $\lambda/4 = E_b/2$ , o complexo torna-se ativo (Fig. 2.5a).

A probabilidade da transferência de carga pode ser alterada ao se aplicar um campo elétrico (F). Ao aumentar o campo, a barreira se reduz até que a transferência se torne ressonante (Fig. 2.5b).

Com aumento do campo elétrico, a taxa de transferência é invertida (Fig.2.5c). Esta situação é conhecida como “Inversão de Marcus”, já que quando a probabilidade da transferência de elétrons aumenta a razão do campo elétrico diminui. Observa-se que para um filme amorfo os níveis do estado de energia fundamental das moléculas variam e a dispersão da energia pode ser da ordem de  $E_b$

## 2.2. Filmes finos de semicondutor orgânico

De forma similar aos filmes de semicondutores inorgânicos, o desempenho dos filmes de compostos semicondutores orgânicos está diretamente relacionado a sua estrutura molecular, cristalinidade, modo de crescimentos e pureza [74]. No intuito de alcançar o melhor desempenho dos dispositivos baseados nestes materiais é fundamental introduzir as definições de crescimento e nucleação dos filmes finos orgânicos. As modificações e alterações da superfície do substrato podem nos permitir controlar o crescimento e a morfologia dos filmes a qual, por sua vez, influencia as propriedades de um dispositivo orgânico, como por exemplo, os *OLEDs* [75-79]. A maioria dos *OLEDs* tem uma estrutura de múltiplas camadas compostas por diferentes camadas orgânicas funcionais entre dois eletrodos, sendo um deles transparente. A arquitetura de múltiplas camadas é utilizada para superar fatores que limitam a eficiência do *OLED*, como a baixa mobilidade de portadores [80,81]. Além disso, a morfologia do filme pode influenciar a mobilidade do portador [82], a injeção e o transporte [83] no *OLED* o que, por sua vez, afeta seu desempenho óptico e elétrico [78,84,85]. Existem varias técnicas para depositar um filme fino orgânico. Nesta tese nos abordaremos somente uma delas: técnica de evaporação térmica que faz parte das técnicas de deposição física por fase vapor (*PVD*). Na evaporação a energia térmica é fornecida a uma fonte (cadinho), a partir da qual as moléculas do material orgânico são evaporadas para serem depositadas sobre o substrato [86]. A nucleação do material orgânico no substrato é função da taxa de deposição, temperatura e propriedades da superfície do substrato,

interações intermoleculares e interações da molécula na superfície. Estas últimas dependem dos processos físicos que ocorrem entre a interface do semiconductor/substrato. A nucleação do material num substrato pode ser definida por:

$$N_D = R^\alpha \exp\left(\frac{E_i}{kT_s}\right) \quad (2.24)$$

onde R é a taxa de deposição,  $\alpha$  é uma constante relacionada ao tamanho do aglomerado, k é a constante de Boltzmann,  $T_s$  é a temperatura do substrato e  $E_i = -E_{des} + E_{diff} + \Delta G^*$ , onde  $E_{diff}$  é a barreira energética para a difusão,  $E_{des}$  é a barreira energética para a desorção, e  $\Delta G^*$  é a barreira termodinâmica requerida para formar aglomerados estáveis [87,88]

Além da nucleação do material orgânico, o modo de crescimento do mesmo é de vital importância para o desempenho dos *OLEDs*. A mobilidade, por exemplo, é afetada quando existe crescimento de múltiplas camadas num dispositivo orgânico [89-92]. O modo de crescimento é determinado por uma competição entre a energia de interação entre as diversas camadas e a energia de interação do material orgânico com o substrato [74,87].

$$\Delta\mu \geq \psi_{inter-camada} - \psi_{molécula/substrato} \quad (2.25)$$

onde  $\psi_{inter-camada}$  é a energia de interação entre as camadas orgânicas e  $\psi_{molécula/substrato}$  é a energia de interação entre a molécula semicondutora orgânica e o substrato.

Os fenômenos físicos de nucleação e crescimento de filmes finos e as teorias descritas nas seções anteriores são complicados [93]. Porém, existem parâmetros comuns como: i) substrato, ii) taxa de deposição, e iii) temperatura do substrato, que são relativamente simples de estudar e analisar [87].

### 1. Substrato

Comparando a nucleação de materiais inorgânicos que geralmente crescem com orientação paralela ao substrato, os semicondutores orgânicos raramente são depositados sobre superfícies cristalinas e, portanto, nenhum crescimento epitaxial é geralmente observado [74]. Existe uma vasta literatura dos diversos mecanismos de crescimento sobre substratos como: vidro, silício, grafite ou metal (ouro e prata) [94-98].

## 2. Taxa de deposição

Tanto a nucleação como o crescimento de filmes orgânicos e inorgânicos dependem fortemente da taxa de deposição. Estudos nos dispositivos orgânicos indicam que tanto para a luminância <sup>[99]</sup>, quanto para a mobilidade <sup>[100]</sup> as melhores taxas de deposição estão entre 2 e 7 Å/s <sup>[101]</sup>.

## 3. Contaminação

O efeito da contaminação é uma fonte de controvérsia. A maioria de estudos indica que a contaminação do ar no substrato aumenta a densidade dos núcleos iniciais induzindo uma coalescência antecipada dos aglomerados <sup>[87]</sup>.

## 4. Temperatura

No caso de filmes finos inorgânicos é possível que a temperatura do substrato auxilie um crescimento epitaxial, diminuindo os níveis de supersaturação, estimulando a dessorção de impurezas, aumentando a difusão dos adátomos da superfície em pontos de equilíbrio e promovendo a coalescência de aglomerados <sup>[87,102,103]</sup>. No caso dos filmes finos orgânicos, o aumento da temperatura do substrato além de diminuir o coeficiente de aderência da molécula dos semicondutores impede a nucleação <sup>[74]</sup> e limita as condições operacionais dos dispositivos orgânicos <sup>[75,104]</sup>.

Dos quatro parâmetros que influenciam a nucleação e crescimento de filmes finos a temperatura dos substratos é um dos mais críticos para melhorar o desempenho dos dispositivos. No entanto, K.P. Monhanchandrat e J Uchilt <sup>[105]</sup>, mostraram que é possível alcançar resultados parecidos sem aumentar a temperatura dos substratos, mas utilizando uma técnica chamada “vibração do substrato” que será analisada nos capítulos 3 e 5.

### 2.2.1. Eficiência dos OLEDs

Todos os processos para gerar a eletroluminescência (*EL*) nos *OLEDs* acontecem de forma sucessiva: injeção e transporte de carga, recombinação dos elétrons e buracos, formação de éxcitons e emissão de fótons. Para estimar a eficiência de um *OLED*, é necessário determinar a eficiência quântica externa e/ou eficiência quântica interna, onde estas eficiências estão conectadas entre si, por um fator de acoplamento óptico <sup>[3]</sup>.

A eficiência quântica interna ( $EQI = \eta_{int}$ ) <sup>[20]</sup>:

$$\eta_{int} = \beta \cdot \gamma \cdot \phi_{PL} \quad (2.26)$$

A equação (2.26) é determinada por três parâmetros:  $\beta$  que corresponde à fração de portadores injetados que ao se recombinarem formam os éxcitons que decaem radiativamente;  $\gamma$  é um fator de equilíbrio de carga que é determinado pela relação entre o número de buracos e elétrons injetados e  $\phi_{PL}$  é o rendimento quântico da fotoluminescência do material emissor.

A eficiência quântica externa ( $EQE = \eta_{ext}$ )<sup>[20]</sup>, por outro lado, é necessário considerar o fator de acoplamento óptico ( $\chi$ ) que se encontra relacionado com a fração de luz espalhada pelo substrato<sup>[106-108]</sup> (geralmente de vidro ou plástico) e/ou pelas camadas de filmes finos que compõem a heteroestrutura. Assim, a quantidade total de luz emitida a partir do dispositivo (superfície e bordas) é muito maior do que a luz emitida na direção de visualização, levando a uma eficiência total de luz emitida até quatro vezes maior do que a  $\eta_{ext}$ <sup>[105]</sup>, como se mostra na equação (2.27).

$$\eta_{ext} = \chi \eta_{int} \quad (2.27)$$

De acordo com as considerações feitas, os fatores importantes para a obtenção de *OLEDs* eficientes são:

- (a) Uso de materiais fosforescentes (emissor tripleto) que apresentem alto rendimento quântico na fotoluminescência;
- (b) Injeção e transporte equilibrados dos elétrons e buracos;
- (c) Alta eficiência do fator de acoplamento ótico; e finalmente
- (d) Baixas tensões de operação.