

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Jefferson da Silva Martins

**Fabricação e Caracterização de OLEDs Utilizando Novos Transportadores de
Buracos e Novos Emissores de Luz para Aplicações em Eletrônica Orgânica**

Juiz de Fora
2017

Jefferson da Silva Marins

Fabricação e Caracterização de OLEDs Utilizando Novos Transportadores de Buracos e
Novos Emissores de Luz para Aplicações em Eletrônica Orgânica

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física,
área de concentração: Física da Matéria
Condensada, da Universidade Federal de
Juiz de Fora, como requisito parcial a
obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Welber Gianini Quirino

Juiz de Fora

2017

Imprimir na parte inferior, no verso da folha de rosto a ficha disponível em:

<http://www.ufjf.br/biblioteca/servicos/usando-a-ficha-catalogfica/>

Jefferson da Silva Martins

Fabricação e Caracterização de OLEDs Utilizando Novos Transportadores de Buracos e
Novos Emissores de Luz para Aplicações em Eletrônica Orgânica

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Física,
área de concentração: Física da Matéria
Condensada, da Universidade Federal de
Juiz de Fora, como requisito parcial a
obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada em 19 de janeiro de 2018

BANCA EXAMINADORA

Titulação. Nome e sobrenome - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Titulação. Nome e sobrenome
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas na vida, por ter conhecido pessoas e lugares interessantes, e por ter vivido fases difíceis que foram essenciais para o meu amadurecimento e aprendizado.

Aos meus pais, irmãos e familiares, que sempre me apoiaram e incentivaram.

Ao meu orientador, Professor Welber Gianini Quirino, pela dedicação e comprometimento na elaboração deste trabalho, pela confiança, incentivo e encorajamento contínuo na pesquisa, por termos realizado um trabalho saudável e empolgante.

Ao professor Cristiano Legnani, pelo apoio, amizade, confiança e ensinamentos, e pela sua dedicação e empenho com o Laboratório.

Aos professores Benjamin Fragneaud e Indhira Maciel pelo convívio, apoio, e amizade.

Aos professores Carlos Raimundo, Roberto Rosas e Fabio Zappa pelos ensinamentos na minha formação profissional.

A todos os professores da UFJF que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação.

Aos amigos Alessandro Lima e Pedro Stroppa, companheiros de trabalhos e irmãos na amizade. Vocês são exemplos de dedicação e comprometimento!

Aos amigos Cristian Salla e Leonarde Rodrigues pelo incentivo e amizade.

Aos colegas do Grupo NANO e da UFJF, pelos momentos de descontração, que não citarei nomes para não cometer injustiças ao esquecer algum de vocês. Meu eterno carinho!

Ao Domingos Lopes, pela dedicação e pelo caro exemplo.

Ao Dr. Rodrigo Neves do Inmetro pelas medidas de calorimetria de varredura diferencial realizadas no âmbito do convênio INMETRO-UFJF

Ao professor Dr. Alexandre Cuin do Departamento de Química da UFJF pelas medidas e análises de Difração de Raio X.

Aos órgãos de fomento que permitiram a realização desta pesquisa: CNPq, CAPES, FAPEMIG, FINEP e INEO.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para que esse trabalho fosse realizado, recebam meu eterno AGRADECIMENTO!

“O Homem não é nada além daquilo que a educação faz dele.”

Immanuel Kant

RESUMO

O projeto contínuo de desenvolvimento de pesquisas em novos materiais orgânicos mais eficientes, mais puros e com boa estabilidade térmica e morfológica é fundamental para a aplicação em novos dispositivos orgânicos. Nesse contexto, o objetivo dessa tese é a fabricação e caracterização de novos dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs). Essa pesquisa foi desenvolvida com duas abordagens e aplicações distintas. Na primeira, utiliza-se uma nova classe de derivados de xanteno (XD) como materiais transportadores de buracos, e na segunda, apresenta-se dois novos complexos de Európio como materiais emissores de luz. Na aplicação dos XD como camada transportadora de buracos (CTB) foram fabricados OLEDs bicamada, utilizando-se o material comercial Alq₃ como emissor de luz. Os resultados desse estudo foram comparados com dispositivos de referência fabricados com o material comercial α -NPD no lugar dos XD. Todos os dispositivos baseados nos XD apresentaram uma eficiência de corrente mais elevada quando comparados com dispositivos de referência α -NPD. Um estudo teórico e experimental sobre a mobilidade de buracos dos XD e α -NPD mostram que todos os XD possuem mobilidade de buraco mais elevada que o material comercial. A mobilidade de buraco mais elevado na camada dos XD proporcionou um melhor equilíbrio de buracos e elétrons e, portanto, maior recombinação, resultando em eficiência aprimorada. Na segunda parte deste trabalho, foram estudados dois complexos de Európio como emissores de luz na região do vermelho do espectro visível. Os complexos de Európio, [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂] e [Eu (TTA)₃(PhenSe)], apresentaram as transições características $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0-4), em solução e em filme fino evaporado termicamente. Com o complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂] foram fabricados dispositivos com duas configurações de diferentes e, embora os OLEDs tenham apresentado uma banda larga devido à contribuição do Alq₃, demonstrou-se a fabricação de um OLED eficiente. Já o complexo [Eu (TTA)₃(PhenSe)] as eletroluminescências dos dispositivos apresentaram uma banda larga centrada em 580 nm, dificultando assim a observação das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J = 0,1).

Palavras-chave: OLEDs, Derivados de xanteno. Complexo de Európio. Filmes finos. Nanotecnologia.

ABSTRACT

The continuing research project to develop new organic materials that are more efficient, purest and with a good morphological and thermal stability is essential to apply them to new organic devices. Therefore, the aim of this thesis is the fabrication and the characterization of organic electroluminescent devices (OLEDs). This research was developed based on two distinctive approaches. At first, it was used a new xanthene derivative (XD) class as a hole transporting material and, secondly, it is shown two new Europium complex as light emitters. The use of XD as hole transporting layer (HTL) was made to fabricated bilayers OLEDs using the commercial material Alq₃ as light emitters. Their results were compared to the reference device previously fabricated with the commercial material α -NPD. All XD devices presented a higher current efficiency when compared to the α -NPD reference device. A theoretical and experimental study of the XD and α -NPD holes mobility showed that all XD has a higher hole mobility than the commercial material. The higher hole mobility of the XD layer resulted in a better balance between hole and electrons and consequently, in a higher number of combinations, resulting in devices with improved efficiency. At the second part of this study, it was studied two Europium complexes as red-light emitters. The Europium complex, [Eu(btfa)₃(dmbpy)] and [Eu(TTA)₃(PhenSe)], showed the transitions characteristic of $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) in solution and in a thermal evaporated thin film. The [Eu(btfa)₃(dmbpy)] complex was used to fabricate devices with two different configurations and, although the OLEDs have shown a wide band due to the Alq₃ contribution, the OLEDs presented good efficiency. In contrast, the electroluminescence of the [Eu (TTA)₃(PhenSe)] complex based devices showed a wide band centered in 580 nm, in this case, covering the narrow $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0,1$) transitions.

Keywords: OLEDs, Xanthene derivatives. Europium complex. Thin films. Nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura básica de um OLED. | 19 |
| Figura 2. Diagrama rígido de energia para (a) OLED monocamada e (b) OLED multicamada. Figura adaptada da referência [33]. | 20 |
| Figura 3. Arquiteturas típicas em OLEDs. a) OLED bicamada e b) OLED multicamada. | 23 |
| Figura 4. Representação dos mecanismos de eletroluminescência em OLEDs. | 24 |
| Figura 5. Representação dos processos de injeção por tunelamento tipo Fowler e Nordheim [61] e injeção termiônica, em que Φ representa a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. Figura adaptada da referência [29]. | 25 |
| Figura 6. Gráfico da corrente em função do campo elétrico aplicado em escala log-log para os regimes: ôhmico, SCLC, TFL e SCLC - livre de armadilhas. Figura Adaptada da referência [62]. | 27 |
| Figura 7. Gráfico experimental de uma curva TGA. | 30 |
| Figura 8. Gráfico experimental de uma curva DSC. (a) destaca-se a T_g – transição vítrea, T_m – temperatura de cristalização e T_m – temperatura de fusão e (b) método para determinar a T_g por meio do ponto médio ASTM. | 31 |
| Figura 9. Representação do diagrama rígido de energia com as identificações dos níveis de HOMO, LUMO e Energia de GAP (E_g) para uma estrutura metal/orgânico/metal. Figura adaptada da referência [29]. | 33 |
| Figura 10. Gráfico representativo de um voltamograma, em que se destaca em vermelho a determinação da energia e oxidação (E'_{ox}). | 35 |
| Figura 11. (a) Gráfico representativo de um espectro de absorção UV-Vis. (b) Determinação da energia de gap. | 36 |
| Figura 12. Funções de cores correspondentes utilizadas para determinar os parâmetros tristímulus, definidas de acordo com a CIE 1931. | 38 |
| Figura 13. Diagrama da cromaticidade segundo a “ <i>Commission Internationale de L’eclairage</i> (CIE), 1931”. | 39 |
| Figura 14. Método exemplificativo para a extração do comprimento de onda dominante e a pureza de cor dos espectros de eletroluminescência. | 40 |
| Figura 15. Resposta fotópica $V(\lambda)$ conforme definido no modelo CIE 1924. | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Representação de um emissor de luz com padrão de radiação Lambertiana. Figura adaptada da referência [19]. | 42 |
| Figura 17. Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de Lantanídeos Ln^{3+} . | 44 |
| Figura 18. Representação dos possíveis mecanismos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente. Figura adaptada da referência [32]. | 45 |
| Figura 19. Padrão do substrato para a fabricação e caracterização de OLEDs. | 48 |
| Figura 20. (a) Sistema de deposição <i>glovebox</i> da MBRAUN, modelo MB 200B. (b) Painel de controle e monitoramento dos processos de deposição da IFICON, modelo SQC-310C. (c) sistema de deposição por <i>spin coating</i> . (d) Destaque do sistema deposição termo resistivo dentro da câmara de deposição. (e) Parte interna da câmara de deposição em destaque a deposição por <i>sputtering</i> . Figura retirada do Grupo de Nanociências e Nanotecnologia da UFJF [95]. | 50 |
| Figura 21. Estrutura do derivado de 14-aril-14 <i>H</i> dibenzo[<i>a,j</i>]xanteno usado nesse trabalho. Figura retirada da referência [97]. | 54 |
| Figura 22. Diagrama rígido de energia dos dispositivos usando o α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03 como CTB e o Alq_3 como CEL. | 54 |
| Figura 23. Geometrias otimizadas obtidas para (a) α -NPD, (b) XD-01 (esquerda: vista em perspectiva, direita: vista frontal), (c) XD-02 e (d) XD-03. Figura retirada da referência [97]. | 56 |
| Figura 24. Estrutura do cristalina dos compostos a) XD-01, b) XD-02 e c) XD-03. Os átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio foram coloridos como cinza, cinza claro, vermelho e azul, respectivamente. | 58 |
| Figura 25. Curvas experimentais $\log J \times \log V$ para os dispositivos monocamada ITO/CTB(60nm)/Al(120 nm), em que a CTB foi: (a) α -NPD, (b) XD-01, (c) XD-02 e (d) XD-03. | 59 |
| Figura 26. Curvas termogravimétricas dos XDs em atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}). Figura adaptada da referência [97]. | 60 |
| Figura 27. Curva DSC dos XDs em atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}). Figura adaptada da referência [97]. | 61 |
| Figura 28. (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados de xanteno (XD-01, XD-02 e XD-03) e (b) determinação do gap óptico a partir da absorção óptica. Figura adaptada da referência [97]. | 62 |

| | |
|---|----|
| Figura 29. Voltamogramas obtido após a formação dos filmes dos XDs depositado sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo em eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L ⁻¹ . Figura adaptada da referência [97]. | 63 |
| Figura 30. (a) Espectros de eletroluminescência a temperatura ambiente dos dispositivos (ITO/CTB(50nm)/Alq3(50nm)/Al(120nm)); (b) imagem do dispositivo XD-03 sob uma tensão de polarização de 18V. Figura adaptada da referência [97]. | 64 |
| Figura 31. Curvas J×V dos OLEDs bicamada. Figura adaptada da referência [97]. | 65 |
| Figura 32. Gráfico da variação da espessura da camada transportadora de buracos para os dispositivos contendo: (a) NPD, (b) XD-01, (c) XD-02 e (d) XD-03. | 66 |
| Figura 33. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente dos dispositivos ITO/CTBs(50 nm)/Alq3(50 nm)/Al(120 nm). Figura adaptada da referência [97]. | 67 |
| Figura 34. Diagrama rígido de energia para o dispositivo contendo o [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂] como camada ativa. Figura adaptada da referência [108]. | 69 |
| Figura 35. Curvas de TGA, DTG e DTA para o complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂]. Figura adaptada da referência [108]. | 70 |
| Figura 36. Espectros de PL à temperatura ambiente para o complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂] em solução de etanol (1x10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) e filme fino depositado termicamente (50 nm). A fonte de excitação da PL foi uma linha de laser de 365 nm. Figura adaptada da referência [108]. | 71 |
| Figura 37. (a) Espectros de absorção à temperatura ambiente para o complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂]. (b) Determinação da E _g . Figura adaptada da referência [108]. ... | 72 |
| Figura 38. Voltamogramas obtidos para o complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂]. Figura adaptada da referência [108]. | 73 |
| Figura 39. (a) Espectro EL a temperatura ambiente do Dispositivo II . (b) imagem do Dispositivo II sob uma tensão de polarização de 28V. (c) Espectro EL normalizado dos Dispositivos I (vermelho) e II (azul). Figura adaptada da referência [108]. | 74 |
| Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE 1931. | 75 |
| Figura 41. Desempenho dos dispositivos com base no complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy)]. (a) Curvas de luminância por densidade de corrente e (b) curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente. Figura adaptada da referência [108]. | 76 |
| Figura 42. Diagrama rígido de energia para o dispositivo contendo o [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)] como camada ativa. | 79 |
| Figura 43. Espectros de PL à temperatura ambiente para o complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)] em clorofórmio (1 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹) e filme fino depositado | |

| | |
|---|----|
| termicamente (50 nm). A fonte de excitação da PL foi uma linha de laser de 365 nm (fimo fino) e 350 nm (solução)..... | 80 |
| Figura 44. (a) Espectros de absorção à temperatura ambiente para o complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)] em solução de clorofórmio (1×10^{-6} mol L ⁻¹) e filme fino depositado termicamente (50 nm). (b) Determinação da E _g do complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)]. ... | 81 |
| Figura 45. Voltamograma do complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)] depositado termicamente sobre elétrodo de carbono vítreo formando um filme fino de 50 nm. | 82 |
| Figura 46. (a) Espectro de EL em função da tensão de polarização aplicada (de 25 a 34V). (b) imagem do dispositivo com área ativa de 5 mm ² | 83 |
| Figura 47. (a) Diagrama rígido de energia com a representação da formação de exciplex na interface Eu ³⁺ /BCP. (b) Esquema dos processos de transferência de energia devido a formação de exciplex. | 84 |
| Figura 48. Espectro de EL para dispositivos contendo outros complexos de Eu ³⁺ utilizando-se o ligante Phen..... | 85 |
| Figura 49. Espectros de EL normalizados dos Dispositivos I (15 nm), II (30 nm), III (45 nm) e IV (60 nm). | 86 |
| Figura 50. Diagrama CIE para os Dispositivos I, II, III e IV. | 87 |
| Figura 51. Desempenho dos dispositivos com base no complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)]. (a) Curvas de luminância por densidade de corrente e (b) curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente. | 88 |

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Alguns processos de luminescência..... | 18 |
| Tabela 2. Função trabalho de alguns materiais metálicos. Tabela adaptada da referência [40]. | 21 |
| Tabela 3. Energia de reorganização para transferência de buracos (λ_{hole}) obtida para α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. Tabela adaptada da referência [97]..... | 56 |
| Tabela 4. Principais características cristalográficas para os compostos XD-02 e XD-03. Tabela adaptada da referência [97]..... | 57 |
| Tabela 5. Mobilidade de buraco experimental avaliada com base no regime SCLC para α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. Tabela adaptada da referência [97]. | 59 |
| Tabela 6. Propriedades optoeletrônicas do XDs. Tabela adaptada da referência [97]. . | 63 |
| Tabela 7. Desempenho dos dispositivos variando-se a CTB..... | 67 |
| Tabela 8. Propriedades fotoelétricas dos dispositivos. Tabela adaptada da referência [97]. | 68 |
| Tabela 9. Desempenho dos OLEDs com base no complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy)]. Tabela adaptada da referência [108]..... | 76 |
| Tabela 10. Desempenho dos OLEDs com base no complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)]. ... | 88 |

Sumário

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 13 |
| 1.1. Motivação e Objetivos..... | 16 |
| 2. Aspectos Teóricos e Procedimentos Experimentais..... | 18 |
| 2.1. Luminescência..... | 18 |
| 2.1.1. Eletroluminescência..... | 18 |
| 2.2. Dispositivos orgânicos emissores de luz - OLEDs..... | 19 |
| 2.2.1. Mecanismos de funcionamento de um OLED..... | 23 |
| 2.2.1.1. Injeção de cargas..... | 24 |
| 2.2.1.2. Transporte de cargas..... | 26 |
| 2.2.1.3. Recombinação de cargas e emissão de luz..... | 28 |
| 2.3. Caracterização de Materiais..... | 29 |
| 2.3.1. Análise térmica..... | 29 |
| 2.3.2. Difração de Raio X..... | 32 |
| 2.3.3. Determinação dos níveis de HOMO e LUMO..... | 32 |
| 2.3.4. Caracterização dos OLEDs..... | 36 |
| 2.3.4.1. Medida de espessura..... | 36 |
| 2.3.4.2. Medidas de tensão, corrente e potência..... | 37 |
| 2.3.4.3. Percepção da cor..... | 37 |
| 2.3.4.4. Utilização do Diagrama..... | 39 |
| 2.3.4.5. Medidas de Eficiência..... | 40 |
| 2.4. Íons Lantanídeos Luminescentes..... | 43 |
| 2.4.1. Mecanismo de transferência de energia em compostos Ln^{3+} | 44 |
| 3. Fabricação dos OLEDs..... | 47 |
| 3.1.1. Corrosão e limpeza do substrato de vidro/ITO..... | 47 |
| 3.1.2. Deposição dos filmes finos..... | 49 |
| 3.1.3. Laboratório de eletrônica orgânica..... | 49 |

| | | |
|--------|---|----|
| 4. | Resultados e discussões..... | 52 |
| 4.1. | PARTE I: Aplicação dos derivados de xanteno como materiais transportadores de buracos em OLEDs..... | 53 |
| 4.1.1. | Concepção dos materiais e métodos experimentais..... | 53 |
| 4.1.2. | Estudo computacional e experimental da mobilidade de buracos | 55 |
| 4.1.3. | Propriedades térmicas e optoeletrônicas..... | 60 |
| 4.1.4. | Desempenho dos dispositivos | 64 |
| 4.1.5. | Conclusão..... | 68 |
| 4.2. | PARTE II: Fabricação e caracterização de OLEDs usando o complexo [Eu(btfa) ₃ (dmbpy) ₂] como camada emissora de luz..... | 69 |
| 4.2.1. | Concepção dos materiais e metodologia experimental..... | 69 |
| 4.2.2. | Propriedades optoeletrônicas e térmicas..... | 70 |
| 4.2.3. | Desempenho dos Dispositivos | 73 |
| 4.2.4. | Conclusão..... | 77 |
| 4.3. | Fabricação e Caracterização de OLEDs usando o complexo [Eu(TTA) ₃ (PhenSe)] como camada emissora de luz. | 78 |
| 4.3.1. | Concepção dos materiais e métodos experimentais..... | 78 |
| 4.3.2. | Propriedades optoeletrônicas | 79 |
| 4.3.3. | Desempenho dos dispositivos | 82 |
| 4.3.4. | Conclusão..... | 89 |
| 4.4. | Considerações finais e perspectivas futuras | 90 |
| 5. | Produção..... | 93 |
| 5.1.1. | Artigos | 93 |
| 5.1.2. | Trabalhos publicados em anais de eventos | 95 |
| 5.1.3. | Patentes | 96 |

1. Introdução

Estimulados pelos avanços das técnicas e métodos de produção e caracterização de filmes finos e nas amplas possibilidades de novos produtos que podem ser desenvolvidos com base nessa tecnologia, pesquisadores de universidades, grandes centros de pesquisas e setores industriais de tecnologia de ponta, vêm somando esforços no sentido de explorar ao máximo as propriedades dos semicondutores orgânicos, ou seja, moléculas compostas, principalmente, por átomos de carbono e hidrogênio. Os materiais e dispositivos orgânicos estão ganhando muita atenção, pois exibem propriedades optoeletrônicas modificáveis em nível atômico, molecular e macromolecular, facilitando assim a sua aplicação na eletrônica orgânica.

A eletrônica orgânica tem um caráter multidisciplinar, mesclando grandes áreas como Física, Química, Engenharia e Biologia. Os projetos nessa recente área de pesquisa estão inseridos no campo de síntese de materiais orgânicos, estudo das propriedades optoeletrônicas, teoria de transporte em dispositivos, estrutura eletrônica em nível molecular e desenvolvimento de novos produtos tecnológicos. Dentre as tecnologias desenvolvidas nesta área, podemos citar os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs - *Organic Light Emitting Diodes*), as células solares orgânicas (OPVs - *Organic Photovoltaics*), os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs - *Organic Field Effect Transistors*) e as baterias orgânicas híbridas. A eletrônica orgânica também inclui a possibilidade de se desenvolver dispositivos impressos [1, 2], dispositivos flexíveis [3–5], dispositivos transparentes [10, 11], dispositivos elásticos [8, 9], biossensores [10, 11] e dispositivos eletrônicos que podem interagir com o corpo humano [12]. A lista continua, e parece não haver limite para a criatividade e utilidade dessas novas invenções, tornando os produtos desta tecnologia ainda mais inovadores, acessíveis e sustentáveis.

Os OLEDs, objeto de estudo dessa pesquisa, são de grande interesse científico, industrial e tecnológico devido à possibilidade de desenvolvimento de novas tecnologias, conforme citadas acima. Dessa forma, torna-se necessário, também, o desenvolvimento de novos materiais para aplicações nessa área.

Para melhor compreender a importância da pesquisa e do desenvolvimento de OLEDs no mundo atual e o contínuo investimento financeiro nesta área, será feito a seguir um breve histórico da evolução desses materiais e dispositivos.

A extração de luz de um material semicondutor quando ele está submetido a um campo elétrico é conhecida como Eletroluminescência (EL). O processo de

eletroluminescência de compostos orgânicos em fase sólida teve o seu início pelos grupos do Bernanose (1953) [13] e Pope (1963) [14] que observaram eletroluminescência em cristais e antraceno puro e dopados com tetraceno. Porém, esses materiais eletroluminescentes apresentaram desvantagens, como exemplo a alta voltagem aplicada ($\sim 10^6$ V/cm), recristalização, baixo brilho ($2,5 \text{ cd/m}^2$) e vida útil curta [15].

Os dispositivos orgânicos emissores de luz são geralmente obtidos empregando-se a tecnologia de filmes finos para formar uma heteroestrutura entre os materiais moleculares orgânicos, os quais podem ser depositados sobre vários tipos de substratos, incluindo substratos flexíveis. A fabricação de OLEDs utilizando-se uma heteroestrutura (múltiplas camadas), foi inicialmente proposta por Tang e Vanslyke [16], que a partir de sucessivas deposições térmicas, utilizaram a Diamina como camada transportadora de buracos e bloqueador de buracos e outra camada contendo o *Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium* (Alq_3) como camada emissora de luz, sanduichados entre os eletrodos. Esse dispositivo apresentou uma diminuição considerável da tensão de funcionamento (< 10 V), aumento no brilho ($> 1000 \text{ cd m}^{-2}$) e maior vida útil. Em 1990, Burroughes e colaboradores fabricaram o primeiro OLED baseado em um polímero orgânico condutor conjugado (POLED - *Polymer Organic Light Emitting Diode*), empregando o poli (fenileno-vinileno) (PPV) como camada emissora de luz [17]. Esses resultados estimularam uma intensificação nas investigações ao longo dessa linha de pesquisa [15]. A atribuição no ano de 2000 para o Premio Nobel de Química pela descoberta de polímeros condutores [18] intensificou ainda mais as investigações ativas neste domínio, impulsionando assim o desenvolvimento em larga escala da eletrônica orgânica [15].

As camadas constituintes de um dispositivo orgânico emissor de luz podem ser depositadas por diferentes métodos. Entre eles destacam-se o método de deposição física por vapor (*physical vapor deposition* - PVD), que é muito utilizado na construção de OLEDs baseados em compostos orgânicos não poliméricos, e o método de deposição de cobertura por rotação (*spin coating*), que é usado principalmente para a fabricação de filmes finos de polímeros semicondutores para a confecção de dispositivos eletrônicos orgânicos, tais como POLEDs.

Como será visto em detalhes na seção 2.2, a estrutura básica de dispositivos utilizando compostos orgânicos e complexos metálicos apresenta, em geral, uma configuração do tipo: ânodo que é um transportador de buracos (HTL – *hole transport layer*), composto eletroluminescente (EL – *emission layer*) e como cátodo um injetor de

elétrons (ETL – *electron transport layer*). O mecanismo proposto para explicar o fenômeno de eletroluminescência em OLEDs é do tipo injeção de portadores, no qual elétrons e buracos são injetados e recombinados na camada emissora (EL), excitando as moléculas nesta camada. Com base nesse mecanismo, o transporte de elétrons injetados a partir do eletrodo negativo (cátodo) dentro das camadas do dispositivo eletroluminescente ocorre através do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), enquanto que o transporte de buracos oriundos do eletrodo positivo (ânodo) ocorre via o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO). O processo de emissão de luz nestes OLEDs pode ser entendido da seguinte maneira: buracos são injetados pelo ânodo e transportados pela camada transportadora de buracos (HTL); elétrons são injetados pelo cátodo e transportados pela camada transportadora de elétrons (ETL); os buracos e elétrons se recombinam na camada emissora (EL) pelo decaimento radiativo dos éxcitons formados nesta camada [19].

Muitas estruturas e materiais têm sido elementos de pesquisa nos últimos anos. Dentre estes materiais, os derivados de xanteno (XD) estão recebendo uma grande atenção na área de eletrônica orgânica, em particular como bons transportadores de buracos na fabricação de OLEDs [20–23], células fotovoltaicas orgânicas [24, 25] e transistores orgânicos de efeito de campo [26]. Sua aplicação é devida ao seu baixo custo, metodologia de síntese simples, fácil modificação química e boa estabilidade térmica. Além disso, os XD também podem ser empregados como material emissor de luz na região do azul, devido a sua alta eficiência de fotoluminescência (PL) e *gap* de banda larga [13, 14].

Os compostos orgânicos luminescentes apresentam emissão em praticamente todas as comprimentos de onda de acordo com a escolha do material emissor. Porém, grande parte desses compostos apresentam uma banda larga no espectro de EL [29]. O problema com os compostos emissores de bandas largas pode ser contornado com a utilização de complexos baseados na família dos lantanídeos Ln^{3+} . Esses materiais ganharam muita importância devido à sua linha de emissão extremamente estreita, característica das transições eletrônicas f-f que são blindadas pelos orbitais preenchidos $5s^2$ e $5p^6$, bem como na emissão de espectro visível que pode chegar a uma eficiência quântica interna (IQE) de até 100% (de acordo com a estatística de spin) [19]. No entanto, a eficiência quântica externa (EQE) não é satisfatória, fazendo com que muitos grupos de pesquisa se esforcem para melhorar a EQE dos dispositivos que utilizam os compostos da família dos lantanídeos. Uma evolução da eficiência dos dispositivos em que utiliza-

se os materiais da família dos lantanídeos podem ser encontrados nas referências [30, 31]. Cada íon Ln^{3+} tem sua cor de emissão específica. Por exemplo, o európio (Eu^{3+}) emite luz vermelha, na região em torno de 614 nm, e o térbio (Tb^{3+}) emite luz verde, na região em torno de 545 nm [19]. Atualmente, a procura por sistemas contendo íon Ln^{3+} que apresentem uma intensa eletroluminescência na região do visível ainda ocupa lugar de destaque nos estudos de eletroluminescência. Um detalhamento mais aprofundado sobre os íons lantanídeos será mostrado mais à frente.

Por fim, mas não menos importante, embora já existam alguns dispositivos excepcionais, os OLEDs ainda apresentam eficiência, tempo de vida operacional e luminosidade menor, quando comparados, por exemplo, aos LEDs inorgânicos e estas limitações são assuntos chave para a inserção definitiva desta tecnologia no mercado de iluminação e de eletrônicos. Como pode ser percebido, a busca por dispositivos orgânicos emissores de luz mais eficientes é uma linha de pesquisa ainda atual e bastante desafiadora. Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é aplicar novos materiais com diversas funcionalidades, bem como entender e aprimorar os processos de fabricação e de funcionamento dos dispositivos, e minimizar os mecanismos de degradação dos compostos orgânicos.

1.1. Motivação e Objetivos

O crescente interesse no mercado de energia elétrica, iluminação e de *displays* é evidenciado pelo crescente investimento em pesquisas e na produção de dispositivos orgânicos eficientes que atendam essa demanda. A eletrônica orgânica tem apontado como uma das áreas tecnológicas mais promissoras dos próximos anos e a pesquisa de novos materiais desempenham um papel importante neste setor. Nesse trabalho será apresentado e discutido o estudo de duas classes de materiais para aplicações em eletrônica orgânica. A primeira refere-se aos derivados de xanteno como material transportador de buracos e a segunda refere-se os complexos de európio como material emissor de luz. O estudo destes complexos, bem como a caracterização de seus filmes finos orgânicos e dos OLEDs com eles fabricados, prioriza não somente o desenvolvimento da física básica e aplicada, mas também a formação de mão-de-obra especializada. A competência dos grupos de química coordenados pelo Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva (UNESP-Bauru) na síntese e caracterização dos derivados de xanteno e

do Prof. Lippy Marques (UERJ) na síntese e caracterização de complexos de terras-raras e do grupo de Física teórica e computacional coordenado pelo Prof. Francisco Carlos Lavarda (UNESP-Bauru), aliados à experiência do nosso grupo na fabricação e caracterização de dispositivos orgânicos, representa uma excelente parceria para o desenvolvimento desta tecnologia.

2. Aspectos Teóricos e Procedimentos Experimentais

2.1. Luminescência

Os materiais luminescentes estão presentes em nosso cotidiano em diversas formas, tais como em sinalizações de saída de emergência e sinalizações de trânsito, telas de celulares e computadores. A luminescência é o nome dado ao processo de emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracional ou eletrônico excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente [32]. Em outras palavras, luminescência é emissão de luz (fótons) por parte de uma substância, originada por qualquer razão que não se deva a uma variação da temperatura deste, mas sim a outras fontes de excitação e, dependendo da fonte de excitação, os processos de luminescência recebem diversas terminologias, como pode ser visualizado Tabela 1.

Tabela 1. Alguns processos de luminescência.

| Fenômeno | Fonte de excitação |
|---------------------|--------------------|
| Fotoluminescência | Fótons |
| Quimiluminescência | Reação química |
| Sonoluminescência | Ultrassom |
| Triboluminescência | Atrito |
| Eletroluminescência | Campo elétrico |

2.1.1. Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é a emissão de luz por uma substância quando essa está sob ação de um campo elétrico ou em resposta a uma corrente elétrica [15]. Nos OLEDs, a emissão de luz é obtida por excitação elétrica do material emissor através de buracos e elétrons injetados pelos eletrodos. Em outras palavras, o processo de emissão de luz em OLEDs é classificado com EL. Este processo será mostrado em detalhes a seguir.

2.2. Dispositivos orgânicos emissores de luz - OLEDs

Um diodo orgânico emissor de luz (OLED) consiste basicamente em um filme fino de material orgânico, situado entre dois eletrodos, dos quais um deles deve ser transparente para que possa haver a passagem de luz, como apresentado na Figura 1.

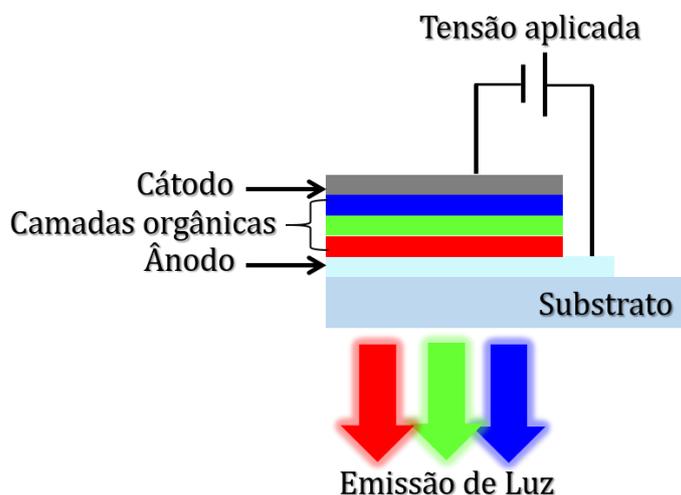


Figura 1. Estrutura básica de um OLED.

Nos OLEDs, a injeção e transporte de cargas, elétrons e buracos, é um fenômeno central nos processos de operação dos dispositivos, pois são fatores limitantes na determinação da tensão de operação e da eficiência de funcionamento dos dispositivos fabricados [29]. Em um dispositivo de camada única (Figura 2a), a camada emissora necessita ser capaz de manter uma elevada eficiência quântica, assim como boa mobilidade e injeção de cargas. Como a maioria dos materiais não conseguem atender a essas condições, os dispositivos multicamadas (Figura 2b) foram projetados para melhorar a injeção de carga e a mobilidade. Nos dispositivos multicamadas, a presença da camada de injeção e transporte de buracos e injeção e transporte de elétrons, podem reduzir significativamente as barreiras de energia para a injeção de portadores de cargas entre os eletrodos, facilitando assim a injeção de carga dos eletrodos e levando a um melhor equilíbrio no número de buracos e elétrons. Ao mesmo tempo, ambas as camadas impedem que os portadores de carga escapem da camada emissora, confinando buracos e elétrons injetados na camada EL [33].

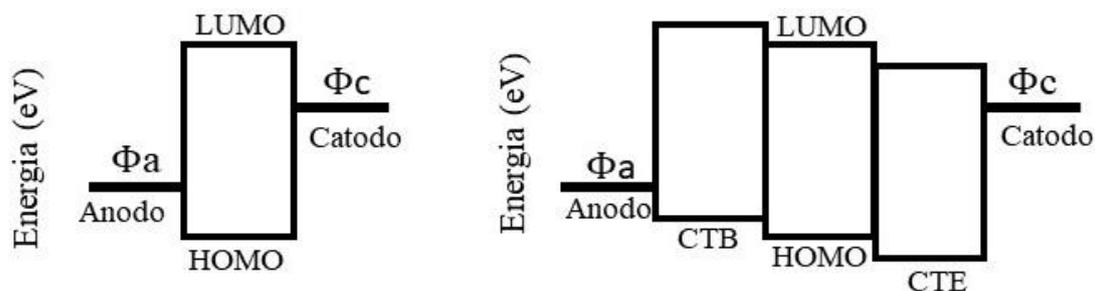


Figura 2. Diagrama rígido de energia para (a) OLED monocamada e (b) OLED multicamada. Figura adaptada da referência [33].

As barreiras de injeção de buracos e elétrons são fatores críticos na construção de dispositivos eletroluminescentes eficientes. Se houver uma grande barreira de energia entre o HOMO (sigla em inglês para orbital molecular ocupado de mais alta energia) e a função trabalho do ânodo (Φ_a) ou o LUMO (sigla em inglês para orbital molecular desocupado de mais baixa energia) e a função trabalho do cátodo (Φ_c), a injeção de carga será ineficiente [34]. A inserção de uma camada com boa mobilidade de buracos ou elétrons entre a camada emissora e o eletrodo reduz a barreira de energia aprimorando assim a injeção de carga. Melhorias substanciais nas eficiências quânticas externas e brilho foram realizadas por ajuste fino das barreiras de injeção de carga em OLEDs [35]. Dessa forma, compreender os mecanismos de injeção e transporte de cargas é de extrema importância para o funcionamento dos dispositivos.

Um fato importante nos diodos emissores de luz orgânicos é que os elétrons e os buracos devem ser efetivamente injetados nas camadas emissoras [36]. Barreiras de baixa energia na interface do eletrodo/filme orgânico são desejáveis para a injeção de carga eficiente e são geralmente um pré-requisito para alto desempenho do dispositivo [37, 38]. Os metais de baixa e alta função trabalho têm, portanto, de ser utilizados no cátodo e no ânodo para facilitar a injeção de elétrons e buracos, respectivamente [39].

Para que um composto seja um bom injetor de elétrons, ele deve possuir algumas características, tais como: (i) baixa função trabalho, reduzindo assim a barreira de potencial entre o eletrodo e o LUMO do material orgânico, (ii) baixa reatividade química, para evitar a oxidação e conseqüentemente não afetar o desempenho dos dispositivos, e (iii) ser termodinamicamente estável, a fim de alcançar dispositivos com alta estabilidade de operação. A Tabela 2 exibe a função trabalho dos materiais metálicos mais utilizados para a fabricação de OLEDs.

Tabela 2. Função trabalho de alguns materiais metálicos. Tabela adaptada da referência [40].

| Material | Função trabalho (eV) |
|-----------------|-----------------------------|
| Al | 4,2 |
| LiF/Al | 3,7 |
| Ca/Al | 2,9 |
| Mg:Ag | 2,9 |
| Ba/Al | 2,6 |
| Mg | 3,6 |
| Au | 5,1 |

Para que um material seja um bom candidato a injetor de buracos ele deve ter uma alta função trabalho para emparelhar com o HOMO dos materiais, elevada mobilidade e ser termodinamicamente estável [40].

O funcionamento dos OLEDs envolve a injeção de carga dos eletrodos, transporte de carga, recombinação de buracos e elétrons para gerar estados excitados eletronicamente, seguido pela emissão de fluorescência ou fosforescência [41]. Os materiais moleculares amorfos funcionam como materiais de transporte de buracos, bloqueadores de buracos, transportadores de elétrons ou emissores, dependendo principalmente dos seus potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. Os materiais que têm baixos potenciais de ionização, juntamente com afinidades eletrônicas baixas funcionam normalmente como materiais de transporte de buracos. Já os materiais com afinidades eletrônicas elevadas e com potenciais de ionização elevados funcionam normalmente como materiais transportadores de elétrons [42].

A camada transportadora de buracos (CTB) em OLEDs geralmente desempenha o papel de facilitar a injeção de buracos do ânodo, aceitando e transportando os buracos injetados para a camada emissora [33]. Desde que o trabalho pioneiro de Tang e Van Slyke [16] confirmou que o desenvolvimento de OLEDs de alto desempenho é dependente da alta eficiência de injeção de carga e mobilidade adequada, várias moléculas e polímeros conjugados foram desenvolvidos como transportadores de cargas. Dessa forma, muita atenção tem sido dada para o desenvolvimento de novos materiais aplicados como CTB. Nas últimas décadas desenvolveram-se vários materiais de transporte de buracos em que consistem principalmente em triarilaminas e benzidinas, por exemplo: *i*) família de aminas (TCTA, TPT1) [43–45], *ii*) família da benzidina (α -NPD, NPB, TPD)

[46–48], *iii*) *spiro-linked* ou *spirocyclic fluorine* (*Spiro-TPD*, *Spiro-2NPB*, *Spiro-TAD*) [49–51].

Além da alta eficiência de injeção de cargas e mobilidade adequada, é fundamental aumentar a estabilidade térmica e morfológica dos materiais para transporte de buracos em OLEDs. Portanto, alta temperatura de transição de vítrea (T_g) em MTBs é um dos requisitos essenciais para a fabricação de OLEDs com alta estabilidade de operação.

Analogamente à camada de transporte de buracos, a camada de transporte de elétrons geralmente desempenha o papel de facilitar a injeção de elétrons a partir do cátodo, aceitando elétrons e transportando-os para a camada emissora [41]. A camada de transporte de elétrons também desempenha o papel bloquear os buracos da camada emissora para que eles não passem para o cátodo. Portanto, materiais de transporte de elétrons devem cumprir os requisitos de correspondência de nível de energia para a injeção de elétrons a partir do cátodo e bloqueio de buracos a partir da camada emissora.

Para melhorar ainda mais o equilíbrio de carga, eficiência e estabilidade em um OLED, o desenvolvimento de materiais de transporte de elétrons eficientes (MTE) ainda é um objetivo a ser alcançado. Na prossecução deste objetivo, foram desenvolvidos alguns MTE tais como *2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline* (BCP) [52], *2,20,20-(1,3,5-phenylene)-tris(1-phenyl-1H-benzimidazole)* (TBPI) [52], *3-(4-biphenyl-yl)-4-phenyl-5-(4-tert-butylphenyl)-1,2,4-triazole* (TAZ) [53] e *4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline* (Bphen) [54].

Hughes e Bryce [55] revisaram uma sucessão de pequenas moléculas e polímeros contendo elementos deficientes em elétrons que possuem propriedades de transportar elétrons e bloquear buracos quando são incorporadas em dispositivos emissores de Luz. Dentre todos os materiais transportadores de elétrons, o *Tris(8-hydroxyquinolato)aluminium*, comumente conhecido como Alq_3 , é amplamente utilizado em OLEDs como um material de transporte de elétrons e material de camada emissora devido a sua alta estabilidade térmica, elevado rendimento quântico de fluorescência e excelente mobilidade de transporte de elétrons [56, 57]. O primeiro OLED eficiente relatado por Tang e VanSlyke em 1987 [16] utilizou o Alq_3 como material de transporte de elétrons e material emissor. Desde então, os *metaloquinolates* tornaram-se o foco da nova pesquisa de materiais eletroluminescentes, sendo Alq_3 o mais estudado.

Na Figura 3a é apresentada a estrutura de um dispositivo bicamada, ou seja, um dispositivo com duas camadas de material orgânico entre os eletrodos, sendo estas constituídas pela camada transportadora de buracos (CTB) e camada transportadora de elétrons e eletroluminescente (CEL). A Figura 3b exibe a estrutura de um OLED multicamada, em que além da CEL, o dispositivo possui as seguintes camadas: *i*) transportadora de cargas (elétrons e buracos), chamadas de camada transportadora de elétrons (CTE) e camada transportadora de buracos (CTB); *ii*) injetoras de cargas, chamada de camada injetora de elétrons (CIE) e camada injetora de buracos (CIB).

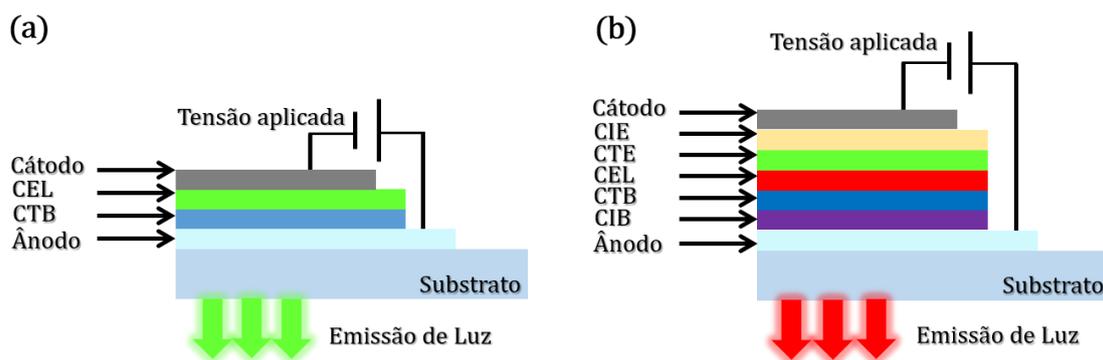


Figura 3. Arquiteturas típicas em OLEDs. a) OLED bicamada e b) OLED multicamada.

2.2.1. Mecanismos de funcionamento de um OLED

Para entender o mecanismo de eletroluminescência em OLEDs, faremos um resumo esquemático das principais etapas, enumerando-as de 1 a 4 e acompanhando-as por meio da Figura 4 em que: (1) injeção de cargas; (2) transporte de cargas; (3) recombinação de cargas e (4) emissão de luz. A seguir, o detalhamento de cada uma delas.

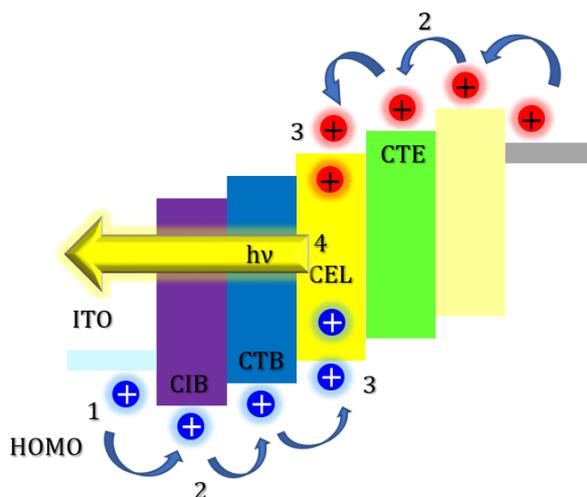


Figura 4. Representação dos mecanismos de eletroluminescência em OLEDs.

2.2.1.1. Injeção de cargas

Na Figura 5, apresenta-se um esquema para descrever os dois processos de injeção de carga em semicondutores orgânicos: a injeção por tunelamento [61], e a injeção termiônica [29]. Ao se aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, os buracos são injetados pelo ânodo e os elétrons pelo cátodo. Após serem injetados, os buracos devem vencer uma barreira de energia, que consiste da diferença entre as energias do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) do material orgânico e a função trabalho do ânodo¹. Similarmente, ao serem injetados pelo cátodo, os elétrons devem vencer uma barreira de energia que consiste da diferença entre as energias do orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO) da camada orgânica e a função trabalho do cátodo.

¹ Energia necessária para remover um elétron ao nível de vácuo.

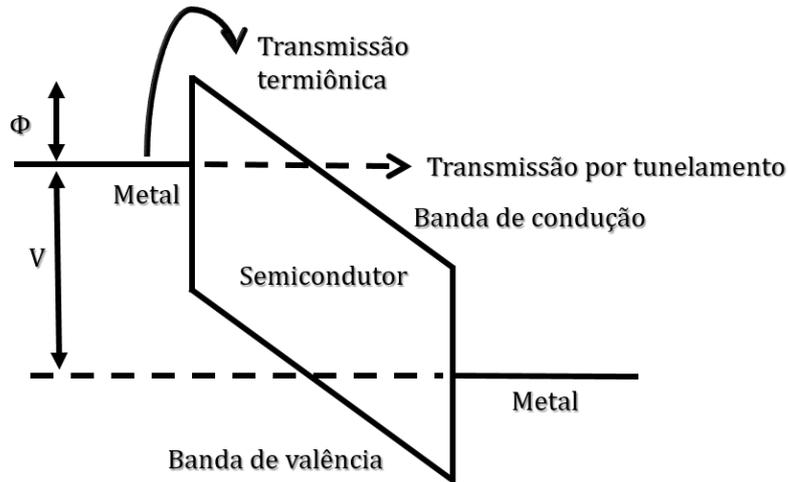


Figura 5. Representação dos processos de injeção por tunelamento tipo Fowler e Nordheim [61] e injeção termiônica, em que Φ representa a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor e V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos. Figura adaptada da referência [29].

A injeção por tunelamento relatada por Fowler e Nordheim supõe que os elétrons em um metal obedecem à estatística de Fermi-Dirac². Dessa maneira, eles encontraram a probabilidade de injeção por tunelamento quântico destes elétrons através de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície da interface metal/camada orgânica [29]. Quando a injeção de elétrons for predominantemente dada pelo mecanismo de tunelamento quântico, a densidade de corrente do OLED é descrita pela Equação 1 [61]:

$$j = \frac{q^3}{2\pi h} \frac{\xi^2}{\varphi} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m^*}\varphi^{\frac{3}{2}}}{3q\varphi\xi\hbar} \right] \quad (1)$$

em que q corresponde a magnitude da carga elétrica elementar, h é a constante de Planck, ξ a intensidade do campo elétrico, φ a altura da barreira de potencial na interface metal/semicondutor, m^* a massa efetiva do portador de carga. Considerando que os

² Nesta estatística, um dado estado quântico pode ser ocupado somente por um elétron.

elétrons não se acumulam no interior, encontra-se que $\xi = V/d$, onde V é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e d é a espessura do semiconductor.

O procedimento de injeção termiônica ocorre quando os elétrons possuem energia térmica suficiente para saltar por cima da barreira de energia potencial na interface metal/camada orgânica, como pode ser visto na Figura 5. Nesse modelo a densidade de corrente do OLED é descrita por [29]:

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

em que T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann, os outros termos são os mesmos da Equação (1).

2.2.1.2. Transporte de cargas

Após a injeção de cargas, os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO nas suas respectivas camadas. Geralmente o transporte acontece por saltos (termo em inglês – *hopping*) dentro do HOMO e do LUMO. Na região de energia proibida (entre o HOMO e o LUMO) existem armadilhas de cargas (termo em inglês – *traps*) que são estados localizados capazes de “capturar” as cargas. Essas armadilhas são associadas, por exemplo, a impurezas químicas resultante do processo de síntese do composto. Na Figura 6 apresenta-se os diferentes regimes de condução de carga em um OLED, que podem ser observados por meio da curva logarítmica da corrente em função do campo elétrico.

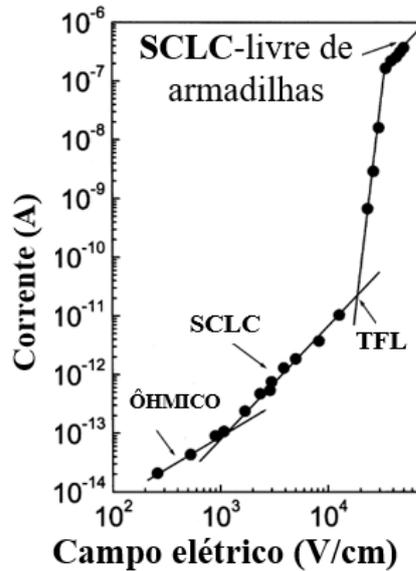


Figura 6. Gráfico da corrente em função do campo elétrico aplicado em escala log-log para os regimes: ôhmico, SCLC, TFL e SCLC - livre de armadilhas. Figura Adaptada da referência [62].

Os diferentes regimes apresentados na Figura 6 podem ser distinguidos entre: ôhmico, quando a densidade de corrente é diretamente proporcional à tensão aplicada, ou seja, a curva característica é linear e obedece a lei de Ohm [29, 40]. Esse regime é conduzido pela Equação 3:

$$j = q\mu n_0 \frac{V}{d}, \quad (3)$$

em que q é a carga do elétron, μ é a mobilidade das cargas, n_0 é a carga livre gerada termicamente, d a espessura do dispositivo e V a tensão aplicada. Regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Para esse regime, a densidade de corrente é proporcional ao quadrado da tensão aplicada. Nesse caso, a densidade de carga livre gerada termicamente em um dispositivo é desprezível em relação à densidade de cargas injetadas e o nível de Fermi encontra-se abaixo da energia das armadilhas, resultando em um excesso de portadores de cargas nas proximidades dos eletrodos, denominado carga espacial [29, 40]. Nesse regime, a expressão da densidade de corrente é dada pela expressão de Mott-Gurney [63]:

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (4)$$

em que ε é o valor da permeabilidade do semiconductor orgânico, os outros termos são iguais aos da Equação 3. Regime de corrente limitado por armadilhas (TCL), nesse regime o nível de Fermi desloca-se em direção ao LUMO, resultando em um aumento da densidade dos elétrons injetados. As armadilhas que encontram-se abaixo do nível de Fermi são preenchidas, diminuindo a quantidade de armadilhas vazias e aumentando efetivamente a mobilidade dos elétrons [64]. Em um regime com armadilhas, a mobilidade passa a ser modulada por um fator θ que é definido pela razão entre a densidade de portadores de cargas livres e a densidade total de portadores de carga [65]. Dessa forma, a equação Mott-Gurney pode ser escrita como [65]:

$$j = \frac{9}{8} \mu \varepsilon \theta \frac{V^2}{d^3}. \quad (5)$$

À medida que a tensão for aumentada, a densidade de portadores de cargas injetados torna-se grande suficiente para que todas as armadilhas estejam preenchidas. Após todas as armadilhas serem preenchidas, ocorre novamente a mudança no regime, ele passa a ser SCLC-livre de armadilhas. Dessa forma, a Equação 5 passa a ser válida. Porém, no SCLC-livre de armadilhas, a mobilidade é maior que no regime SCLC governado pela Equação 4.

É importante ressaltar que a mobilidade dos buracos dos compostos orgânicos pode variar desde $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, dependendo fortemente do campo elétrico aplicado, da temperatura, da espessura e taxa de deposição do filme [66, 67].

2.2.1.3. Recombinação de cargas e emissão de luz

A emissão de luz nos OLEDs é produzida devido à formação de éxcitons. A recombinação do par elétron-buraco resulta na formação de uma quase partícula neutra denominada éxciton, conforme ilustrado na Figura 4, correspondendo a terceira e quarta etapas do mecanismo de funcionamento de um OLED. O éxciton é responsável pela transferência de energia para a molécula, ocasionando a excitação da mesma. A sucessiva

recombinação dos éxcitons ocasiona a emissão eletroluminescente nos OLEDs. Os éxcitons nos semicondutores orgânicos são do tipo Frenkel³ e geralmente possuem uma energia de ligação da ordem de 0,1 até 1,0 eV [68] e um raio de ~5 ångstroms [69]. A energia de excitação proveniente dos éxcitons pode ser transferida para os estados moleculares excitados de singleto e de tripleto do composto molecular. A luz é produzida na maioria dos compostos orgânicos pelo rápido decaimento dos estados moleculares excitados, e a cor emitida depende da diferença de energia entre estes estados e o estado fundamental do composto.

Os éxcitons produzidos obedecem à estatística de spin para estados excitados, formando éxcitons de singleto e éxcitons de tripleto na proporção 1:3 [49], mas apenas as relaxações de singleto conservam o spin e produzem fluorescência [33]. Dessa forma, espera-se perder 75% dos pares elétrons-buraco para os estados de tripleto. Os OLEDs fundamentados nestes materiais apresentam uma eficiência teórica máxima limitada em 25%, e são conhecidos como OLEDs fluorescentes. Uma opção para aumentar a eficiência dos OLEDs é a utilização de materiais que permitem acoplamento spin-órbita ou acoplamento com estados vibracionais, como é o caso dos compostos baseados em metais pesados como os compostos à base de irídio [70, 71], Complexos de metais de transição [40] e dos complexos lantanídeos [33], por exemplo. As transições desses materiais permitem o acoplamento spin-órbita, combinando os estados de singleto e tripleto, podendo chegar a uma eficiência quântica interna de até 100%. Os OLEDs baseados nestes materiais são denominados OLEDs fosforescentes.

2.3. Caracterização de Materiais

2.3.1. Análise térmica

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual se permite acompanhar a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância em função da

³ É uma excitação fortemente ligada e a sua excitação encontra-se nas vizinhanças de um único átomo. O buraco geralmente está no mesmo átomo que o elétron. Um éxciton de Frenkel é essencialmente um estado excitado de um único átomo, mas a excitação pode pular de um átomo para outro em virtude do acoplamento entre átomos os vizinhos [123].

temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo). Essa técnica permite também saber a porcentagem (%) de cada material da amostra, caso tenham tempo de degradação distintas. A análise da TG permite considerar a estabilidade térmica dos materiais, indicando a faixa de temperatura em que a amostra é quimicamente estável e a temperatura em que ela inicia a sua decomposição [72]. Uma representação dessa medida encontra-se disponível na Figura 7. Nesta representação, o material é estável (não perde massa) até os 300°C.

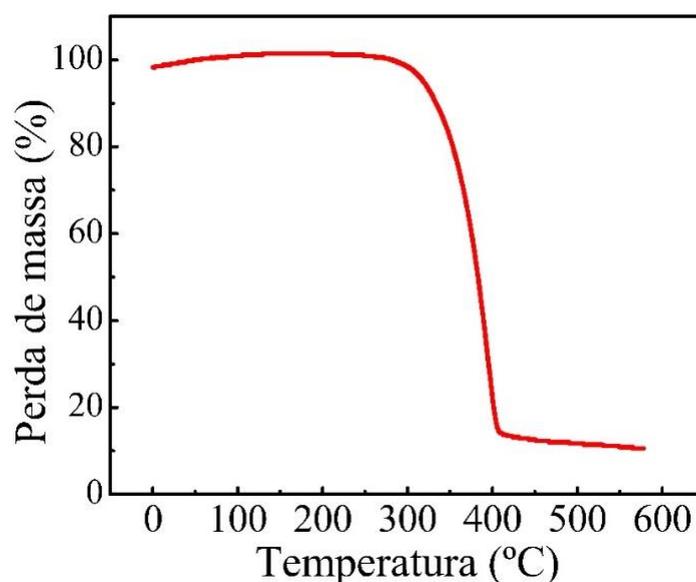


Figura 7. Gráfico experimental de uma curva TGA.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual se monitora a diferença de energia fornecida à substância a ser analisada e a um material referência, em função da temperatura, por intermédio de uma programação controlada de temperatura [73]. Por meio dessa técnica, pode-se medir os efeitos de calor associados com as variações químicas ou físicas das substâncias. Neste trabalho, a utilização dessa técnica servirá para avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de cristalização (T_c) e Temperatura de fusão (T_m) dos materiais utilizados. Na Figura 8a é mostrado um exemplo de uma medida DSC, na qual destacam-se as transições térmicas T_g , T_c e T_m .

A T_g é uma característica dos materiais amorfos, sendo definida como a passagem do estado vítreo para o estado maleável. Em outras palavras, nessa transição ocorre a

passagem de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural.

Os materiais cristalinos e policristalinos geralmente não apresentam a temperatura de transição vítrea, e nestes casos é necessário realizar um procedimento para deixar a amostra no estado amorfo antes de se realizar a medida, como segue: aquecimento até a temperatura de fusão (pode ser antecipado pelos resultados da TG) da amostra, com taxa de aquecimento em torno de 20 °C min^{-1} . Nessa etapa a amostra é mantida na temperatura de fusão por alguns minutos garantindo que todo o material se funda; resfriamento rápido da amostra, com uma taxa alta em torno de 50 °C min^{-1} até a temperatura de 0 °C . Essa etapa garante que a amostra resfrie mantendo seu estado amorfo; após a amorfização da amostra, retorna-se com o aquecimento utilizando uma taxa em torno de 20 °C min^{-1} para determinar a T_g [74].

Após a realização das etapas descritas anteriormente, o valor da T_g pode ser obtido por meio do ponto médio ASTM (*International Standards Worldwide*), que é obtido pela inserção de uma linha horizontal traçada na metade da altura do degrau e da tangente traçada no ponto de inflexão [74]. A altura do degrau é definida como a distância vertical entre o *onset* e o *endpoint* [74]. Esse procedimento pode ser visto na Figura 8b.

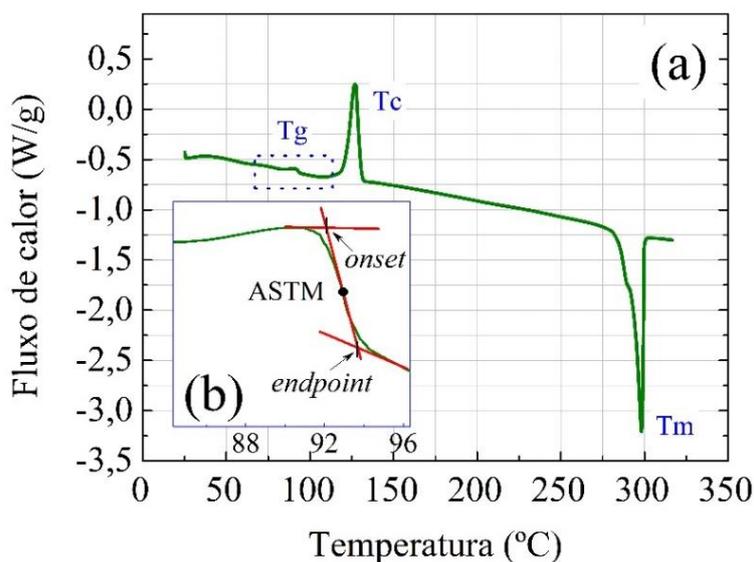


Figura 8. Gráfico experimental de uma curva DSC. (a) destaca-se a T_g – transição vítrea, T_m – temperatura de cristalização e T_m – temperatura de fusão e (b) método para determinar a T_g por meio do ponto médio ASTM.

Os dados das análises termogravimétricas (TG) apresentados nessa tese foram obtidos com o equipamento Shimadzu modelo TG-60. As amostras em geral foram

aquecidas na taxa de 10°C/min, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 500°C, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min⁻¹.

As medições de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio usando um equipamento DSCQ1000.

2.3.2. Difração de Raio X

A difratometria de raios X (XRD) é uma técnica de caracterização estrutural e micro estrutural de materiais. As análises das estruturas foram realizadas em pó policristalinos dos compostos. As amostras foram inseridas sobre um substrato de silício e colocadas no suporte de amostra do equipamento. As análises foram realizadas no usando um difratômetro Bruker D8 Advance Da Vinici equipado com uma fonte de radiação CuK α ($\alpha = 1,5418\text{\AA}$) e um detector linear Lynxeye sensível à posição.

2.3.3. Determinação dos níveis de HOMO e LUMO

A determinação os níveis de energia de HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado) dos materiais utilizados para a fabricação de OLEDs são de grande importância para a fabricação de dispositivos eficientes, pois permitem entender e controlar as propriedades elétricas e óticas do dispositivo [29].

Parâmetros como o potencial de ionização (IP), eletro afinidade (EA) e energia de gap (Eg), são utilizados para a construção do diagrama rígido de energia para os OLEDs [75]. Esses parâmetros permitem determinar a barreira de energia interfacial [76]. A Figura 9 ilustra o diagrama de energia com a identificação do IP, EA, Eg. Os valores de IP e EA são relacionados com os níveis de HOMO e LUMO dos materiais orgânicos, respectivamente. A Eg é a diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO.

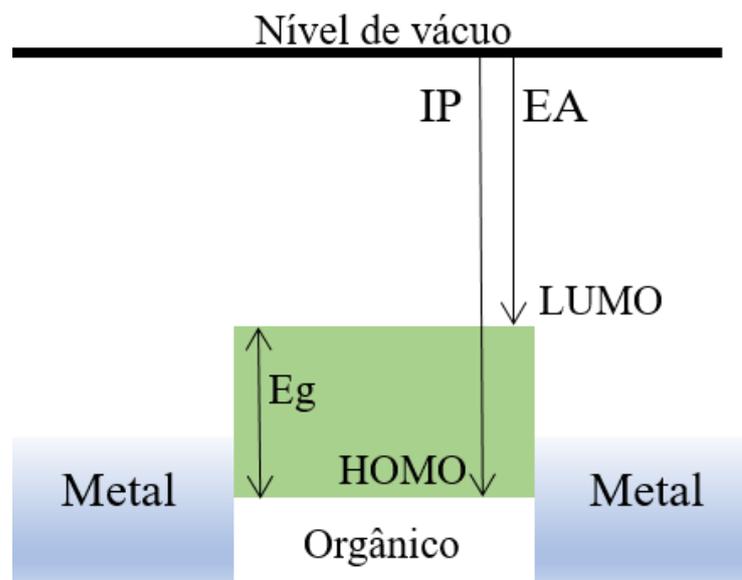


Figura 9. Representação do diagrama rígido de energia com as identificações dos níveis de HOMO, LUMO e Energia de GAP (E_g) para uma estrutura metal/orgânico/metal. Figura adaptada da referência [29].

O controle de injeção de cargas (elétrons e buracos), juntamente com uma melhoria nas taxas de recombinação, constitui a maior dificuldade para melhorar a eficiência do OLED. Por esta razão, o conhecimento do valor da função trabalho do metal dos dois eletrodos de injeção e o conhecimento da posição energética dos níveis HOMO e LUMO dos compostos orgânicos em relação ao nível de vácuo são extremamente importantes [76].

A voltametria cíclica (CV) é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas para a aquisição de informações qualitativas e/ou quantitativas sobre reações eletroquímicas [77]. A CV é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Uma revisão sobre a técnica de voltametria e um histórico da instrumentação foi relatado recentemente por Pacheco e colaboradores [78]. Interessados em aprofundar os conhecimentos em CV podem encontrar, na referência [79], informações detalhadas sobre a aplicação da voltametria cíclica a uma ampla variedade de sistemas eletroquímicos.

Nos estudos realizados em eletrônica orgânica, a CV é utilizada para investigar o comportamento redox dos materiais orgânicos com a finalidade de estimar os níveis de energia (HOMO/LUMO) desses materiais. Os valores dos níveis de HOMO e LUMO

estão relacionados com os valores dos parâmetros eletroquímicos de IP e EA. O gap óptico E_g pode ser obtido pela diferença entre IP e EA. Para estimar o potencial de ionização e a eletro afinidade, torna-se necessário relacionar esses potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo [80]. Nesse trabalho o valor do potencial para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE) é de $-4,6 \pm 0,1$ eV [29, 81]. O potencial para o SHE, em volts, é representado por:

$$E_{SHE} \cong E_{VAC} + 4,6 \text{ eV} \quad (6)$$

Em que E_{SHE} é o potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e E_{VAC} é o potencial do vácuo. Utilizando-se o eletrodo de referência de Ag/AgCl, deve-se considerar a correção para o potencial, por meio da expressão a seguir [29]:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong E_{VAC} + 4,4 \text{ eV} \quad (7)$$

Dessa forma, tendo-se o potencial de oxidação (E_{OX} relacionado ao eletrodo de Ag/AgCl torna-se possível calcular o potencial de oxidação em relação ao nível de vácuo:

$$E_{OX} = E'_{OX} + E_{Ag/AgCl} \cong E'_{OX} + E_{VAC} + 4,4 \text{ eV} \quad (8)$$

Assumindo que no nível do vácuo $E_{VAC} = 0$ e sabendo o valor do potencial de oxidação (E'_{OX}) adquirido por meio do voltamograma, pode-se calcular o potencial de ionização por meio da expressão: $IP = E'_{ox} + 4,4 \text{ eV}$ [82]. Na Figura 10, apresenta-se um voltamograma típico de um filme orgânico, em que se mostra a posição para o valor da E'_{OX} por meio da interseção das retas.

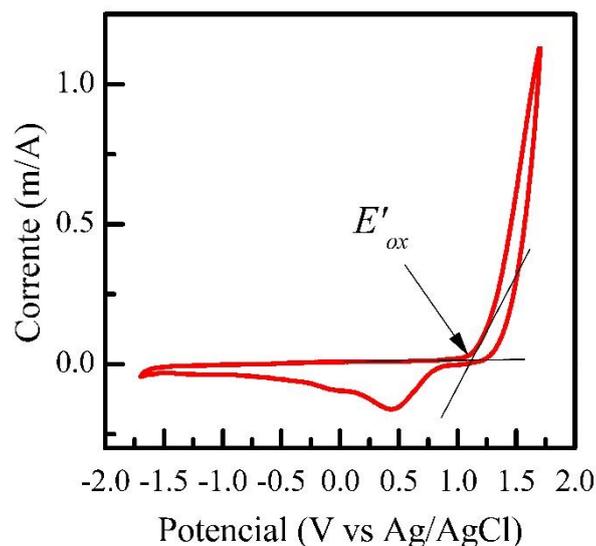


Figura 10. Gráfico representativo de um voltamograma, em que se destaca em vermelho a determinação da energia e oxidação (E'_{ox}).

As medidas de voltametria cíclica (CV) foram realizadas utilizando-se o equipamento da IVIUM Technologies, modelo CompactState. O equipamento utiliza três eletrodos, o eletrodo de trabalho (grafite), o de referência (Ag/AgCl) e o contra eletrodo (platina). Para realizar as medidas os eletrodos foram imersos em uma solução iônica de cloreto de potássio (KCl), denominada eletrólito de suporte. As respostas eletroquímicas de todas as amostras foram avaliadas em eletrodo de trabalho modificado conforme proposto por Morray e colaboradores [83]. Para modificar a superfície do eletrodo, deposita-se um filme fino do analito (material em estudo) sobre a superfície do eletrodo. Dessa maneira, pode-se utilizar uma faixa maior de varredura para o potencial aplicado. A faixa de varredura permitida para a combinação de eletrodo de grafite com a solução de KCl é de -1,0 V a 1,0 V, mas com a modificação do eletrodo a faixa de varredura pode ser ampliada para -2,0 V a 2,0 V [83].

Com as medidas de absorção na região do UV-Vis, pode-se obter a E_g dos compostos, conforme detalhado a seguir. Os resultados experimentais de absorção na região do UV-Vis fornecem um espectro como apresentado na Figura 11a, em que o eixo X corresponde ao comprimento de onda (λ) e o eixo Y corresponde ao coeficiente de absorção (α). Para determinar a E_g faz-se uma conversão nos eixos X e Y conforme relatado por Morita e colaboradores [84]. Nessa metodologia, o eixo X é transformado em energia (eV). Para isso, basta dividir $hc = 1240 \text{ eV nm}$ (onde h é a constante de

Planck e c é a velocidade da luz) pelo eixo X. Para a transformação do eixo Y, é realizada a seguinte operação: $(hc \times \alpha)^2$. Após as duas transformações, obtém-se um gráfico como pode ser visto na Figura 11b. O valor da E_g é determinado pela inserção de duas retas tangentes (em vermelho) como pode ser visto na Figura 11b. A partir do valor do HOMO e da E_g é possível determinar o valor do LUMO por meio da expressão $E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g$. Tendo-se os níveis de HOMO e LUMO pode ser montar o diagrama de energia rígido para os OLEDs.

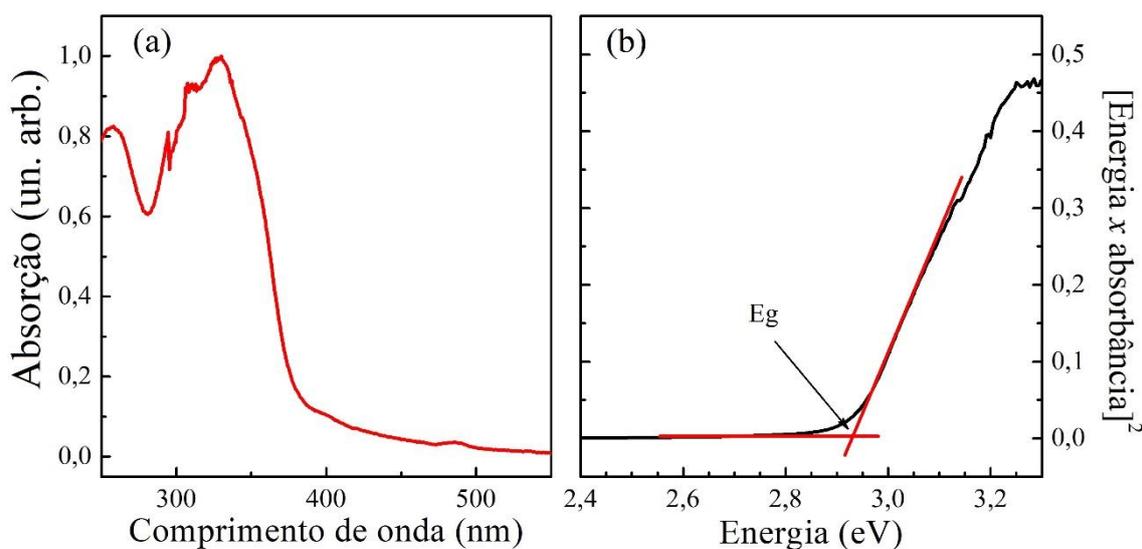


Figura 11. (a) Gráfico representativo de um espectro de absorção UV-Vis. (b) Determinação da energia de gap.

2.3.4. Caracterização dos OLEDs

2.3.4.1. Medida de espessura

Antes da fabricação dos dispositivos é necessário realizar a calibração da espessura de cada composto a ser utilizado para garantir a espessura da camada depositada. Para a realização desse procedimento é necessário depositar um filme do composto que se deseja calibrar em um substrato de silício ou vidro. Após ter um filme depositado, é possível medir a sua espessura no perfilômetro.

O perfilômetro é um aparelho utilizado para avaliar a topografia e rugosidade de superfícies. Esse equipamento possui uma agulha que varre a superfície a ser avaliada.

Quando a superfície, em nosso caso, substrato/filme apresenta um degrau, a espessura é obtida pela altura desse degrau. O perfilômetro utilizado nessa tese foi o Tencor modelo Alpha-Step D-100.

2.3.4.2. Medidas de tensão, corrente e potência

As caracterizações optoeletrônicas são fundamentais para a investigação das propriedades dos materiais orgânicos aplicados em OLEDs. As medidas elétricas de corrente (I) vs tensão (V) fornecem informações a respeito dos processos de injeção e transporte de cargas do OLED em estudo. Por meio de um medidor de potência, as propriedades de potência luminosa podem ser registradas em paralelo às propriedades elétricas. Com o uso destes dois sistemas, pode-se obter, por exemplo, a luminância e a eficiência de corrente do dispositivo. A eficiência de corrente será utilizada para determinar e verificar uma melhoria nas propriedades dos OLEDs fabricados.

Para se obter as curvas I vs V dos OLEDs fabricados, utilizou-se uma fonte de tensão programável da marca Keithley modelo 2240. A fonte de tensão faz comunicação com um computador por meio da plataforma LabView. Com o software desenvolvido por meio da plataforma LabView, torna-se possível controlar os dados de tensão e corrente, coletar e armazenar os dados gerados pelos OLEDs. Nesse mesmo software é possível coletar os dados de potência e eletroluminescência.

As medidas de potência luminosa foram adquiridas com um detector fotossensível conectado a um Power Meter da Newport modelo 1936-C que por sua vez encontra-se conectado no mesmo computador que possui o software que registra e salva a curva de potência emitida.

2.3.4.3. Percepção da cor

A retina do olho humano está provida de duas espécies de células sensíveis à luz, os cones e os bastonetes. Essas células convertem a luz em impulsos elétricos que os nervos ópticos envia ao cérebro. O centro visual do cérebro recebe as informações e as interpreta, verificando-se a percepção visual [85].

As células bastonetes da retina são sensíveis exclusivamente à luz, sendo as responsáveis pela nossa visão para baixo nível de luminância, da ordem de $0,001 \text{ cd/m}^2$ ou menos. Nesse caso, não existe percepção de cores. Já as células cone, sensíveis à luz e à cor, são responsáveis pela visão diurna para altos níveis de luminância, da ordem de 3 cd/m^2 [85].

A CIE (Comissão Internacional de Iluminação, 1931), exhibe todos os dados para a composição de cores em função de três componentes. Os três estímulos capazes de produzir a sensação da cor considerada, para um olho padrão internacional, deu-se o nome de tristímulus [85]. As variações dos tristímulus (\bar{x} , \bar{y} e \bar{z}) são observadas pelas curvas apresentadas na Figura 12.

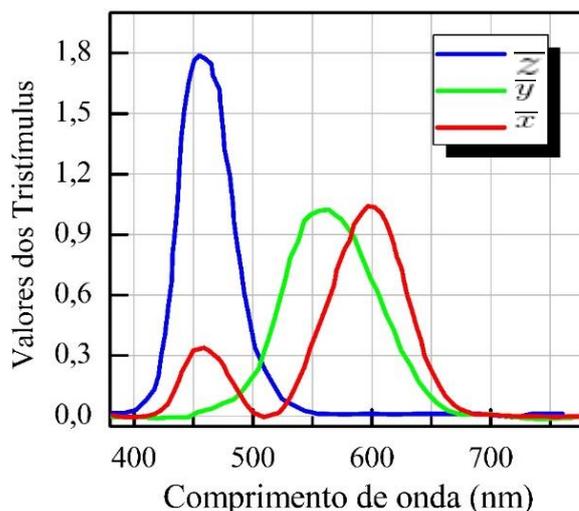


Figura 12. Funções de cores correspondentes utilizadas para determinar os parâmetros tristímulus, definidas de acordo com a CIE 1931.

Uma cor F seria representada por $F = \bar{x}R + \bar{y}G + \bar{z}B$, em que representam R, G e B correspondem as cores primárias vermelho ($\lambda = 650 \text{ nm}$), verde ($\lambda = 530 \text{ nm}$) e azul ($\lambda = 425 \text{ nm}$), respectivamente. Para realizarmos uma representação gráfica vetorial da cor, $F = \bar{x}R + \bar{y}G + \bar{z}B$, necessita-se de um sistema cartesiano de três dimensões. Para simplificar essa representação e torna-la viável em um diagrama a duas dimensões, basta realizar a seguinte transformação:

$$x = \frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}}; y = \frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}}; z = \frac{\bar{z}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (9)$$

sendo $x + y + z = 1$. Bastarão apenas dois coeficientes tricromáticos, x, y ou z , para representar qualquer cor do espectro. Dessa maneira, pode-se obter o diagrama 2D que representa o mapeamento da percepção de cores pelo olho humano. Esse diagrama é definido como Diagrama de Cromaticidade CIE 1931, disponível na Figura 13.

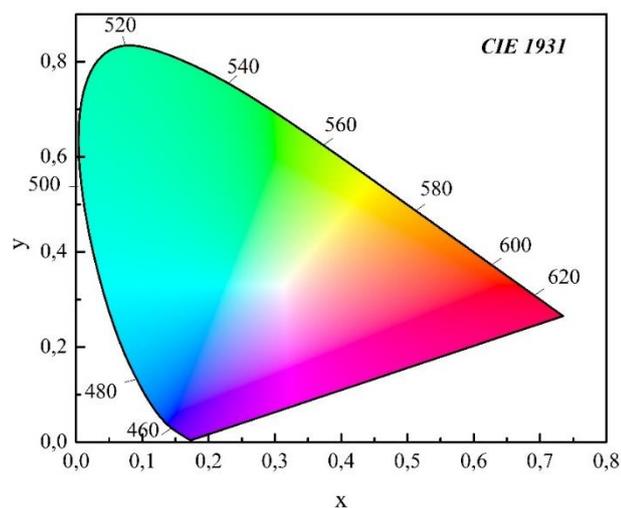


Figura 13. Diagrama da cromaticidade segundo a “*Commission Internationale de L’eclairage* (CIE), 1931”.

2.3.4.4. Utilização do Diagrama

Com a utilização da Figura 14 pode-se determinar a pureza de cor emitida pelo OLED. Para determinar o comprimento de onda dominante de um dispositivo, considere uma cor A localizada no diagrama de cromaticidade em algum ponto do segmento de reta que conecta o branco de referência, ponto C (0,33;0,33), a uma cor espectral pura B . Como a cor A pode ser considerada como uma combinação do branco com a cor espectral pura B , esta cor B é o comprimento de onda dominante da cor. A pureza da cor é expressa pelo valor da distância da cor (ponto A) ao branco (ponto C) dividido pela distância entre o branco e a cor da dominante (ponto B).

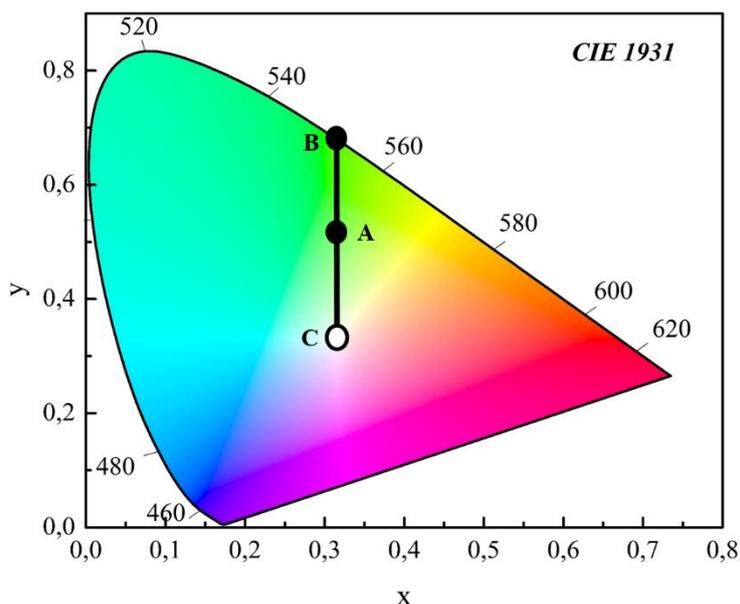


Figura 14. Método exemplificativo para a extração do comprimento de onda dominante e a pureza de cor dos espectros de eletroluminescência.

2.3.4.5. Medidas de Eficiência

As propriedades físicas das radiações eletromagnéticas são caracterizadas por unidades radiométricas. Usando unidades radiométricas, caracteriza-se a luz em termos de quantidades físicas. No entanto, as unidades radiométricas são irrelevantes quando se trata de percepção de luz por um ser humano. Por exemplo, a radiação infravermelha não causa sensação luminosa no olho humano. Para caracterizar a sensação de luz e cor pelo olho humano, são necessários diferentes tipos de unidades. Essas unidades são chamadas unidades fotométricas [86].

A intensidade luminosa é uma quantidade fotométrica que representa a intensidade da luz de uma fonte óptica tal como é percebida pelo olho humano. A intensidade luminosa é medida em unidades de candela (cd) [86].

Para obter informações numéricas sobre a percepção do olho humano, a CIE criou uma resposta fotópica (Figura 15), para o qual a intensidade máxima (igual a 1) ocorre a um comprimento de onda de 555,17 nm, correspondente à resposta máxima do olho humano [86].

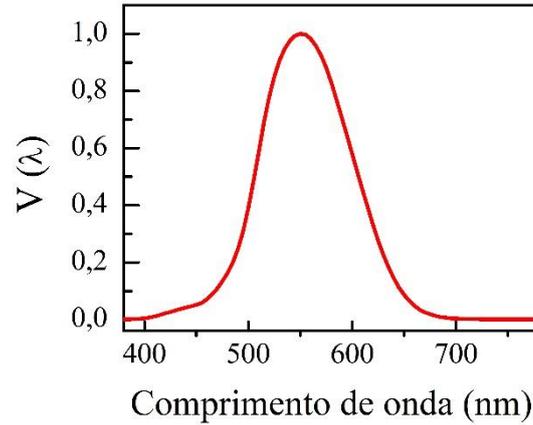


Figura 15. Resposta fotópica $V(\lambda)$ conforme definido no modelo CIE 1924.

Para avaliar a aplicação de uma nova molécula na fabricação de OLEDs, torna-se necessário fabricar diferentes dispositivos com arquiteturas distintas. Para que seja possível fazer uma comparação entre os diferentes dispositivos, utilizam-se a luminância, L , (cd m^{-2}), e a medida de eficiência de corrente/eficiência luminosa, n_L , (cd A^{-1}) [87]. A medida de eficiência de corrente é apropriada para quantificar as propriedades de um OLED para aplicação em *display* e iluminação, pois leva-se em consideração a resposta fotóptica do olho humano [87].

Para obter o fluxo luminoso total Φ_{total} , precisamos obter a resposta fotópica. A expressão de Φ_{total} é dada por [19]:

$$\Phi_{total} = \int_0^{\infty} K(\lambda) P_{OLED}(\lambda) d\lambda, \quad (10)$$

$$K(\lambda) = V(\lambda) \times 683$$

sendo P_{OLED} a potência óptica do OLED e $V(\lambda)$ a função resposta fotópica. O Φ_{total} e $K(\lambda)$ são dados em lúmen (lm) e lúmen por Watts (lm/W), respectivamente. Dessa forma, a definição para a eficiência de potência luminosa é dada pela relação entre o fluxo luminoso e a potência elétrica [19]:

$$\eta_{lp} = \frac{\Phi_{total}}{IV} = \frac{\int_0^{\infty} K(\lambda) P_{OLED}(\lambda) d\lambda}{IV} \quad (11)$$

em que η_{lp} é expressa em lm/W e é um dos parâmetros de eficácia fotométrica mais importantes.

Considerando uma aproximação Lambertiana, Figura 16, o fluxo luminoso total é definido da seguinte forma [19]:

$$\Phi_{total} = 2\pi \int_0^{\pi/2} l_0 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (12)$$

em que l_0 é a intensidade luminosa máxima perpendicular à superfície emissora. A solução da equação acima é πl_0 . Isso significa que, para uma superfície Lambertiana, a intensidade luminosa de 1 cd na direção normal à superfície emissora corresponde a um fluxo luminoso total de π lm [19].

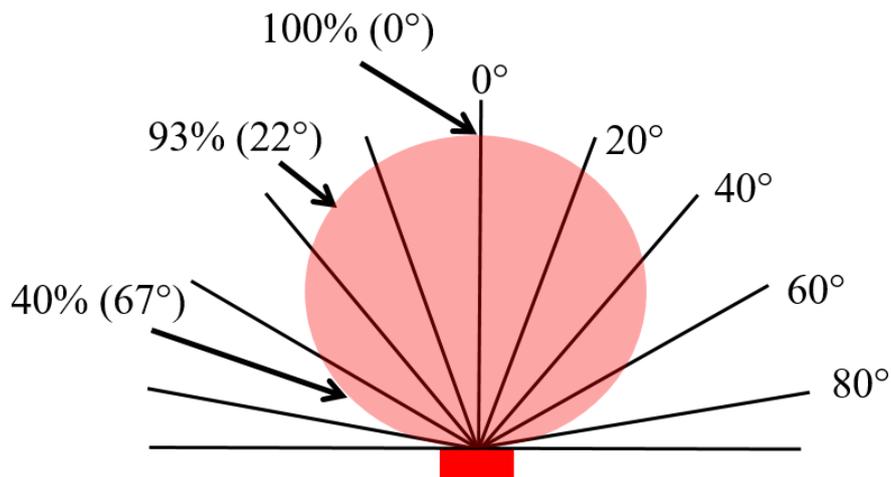


Figura 16. Representação de um emissor de luz com padrão de radiação Lambertiana. Figura adaptada da referência [19].

Considerando que a intensidade luminosa (l) para θ é igual a zero graus ($\theta = 0$), a luminância L (cd m^{-2}) é definida da seguinte forma [19]:

$$L = \frac{l(\theta = 0)}{A} \quad (13)$$

Levando-se em consideração que a densidade de corrente elétrica é $J = I_{OLED}/A$, a eficiência luminosa η_L (cd A^{-1}) é então dada por [19]:

$$\eta_L = \frac{AL}{I_{OLED}} \quad (14)$$

Em que A é a área ativa do dispositivo, L é a luminância, e I_{OLED} é a corrente elétrica aplicada no dispositivo.

2.4. Íons Lantanídeos Luminescentes

Os elementos da tabela periódica, tais como: cério (Ce, 58), praseodímio (Pr, 59), neodímio (Nd, 60), promécio (Pm, 61), samário (Sm, 62), európio (Eu, 63), gadolínio (Gd, 64), térbio (Tb, 65), disprósio (Dy, 66), hólmio (Ho, 67), érbio (Er, 68), túlio (Tm, 69), itérbio (Yb, 70), entre outros, são denominados terras-raras (TR) ou lantanídeos (Ln) [88]. No Brasil, os TR são encontrados sobretudo na forma de óxidos nos minérios ítria, céria e monazita. Os TR possuem excelentes propriedades luminescentes e são usados em tubos de raios catódicos [89], lasers, displays de televisores [88].

Os TR admitem dois tipos de configurações eletrônicas: $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$ e $[Xe]4f^n6s^2$, ($n = 1-14$). Em lantanídeos, o aumento do número atômico não gera um incremento no número de elétrons nas camadas mais externas. Em vez disso, os elétrons são adicionados no subnível 4f (não preenchido), mais próximo do núcleo [88]. Cada elemento TR possui diferentes níveis de energia e diferentes comportamentos espectrais. As transições 4f→4f são responsáveis pelas características luminescentes dos íons lantanídeos, caracterizadas por tempo de vida e bandas de emissão estreitas, principalmente nas faixas do visível (370 – 750 nm) e infravermelho próximo (780 – 2500 nm) [90].

Devido aos baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos, os íons trivalentes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm elevados coeficientes de absorção. Dessa forma, esses ligantes absorvem energia e em seguida transferem para o íon central, que retorna ao estado fundamental, liberando luz de um comprimento de onda maior, devido às perdas energéticas por transições não radiativas [29]. Esse processo é denominado efeito antena. Na Figura 17 apresentam-se os mecanismos de transferência de energia (TE) de um ligante para um íon Ln^{3+} .

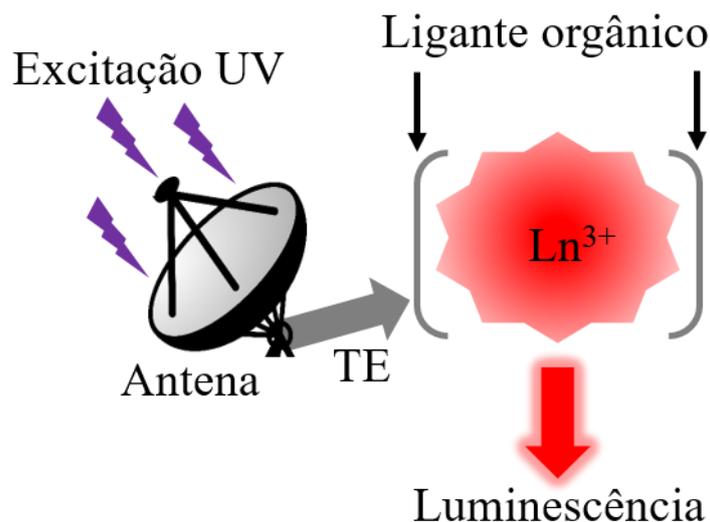


Figura 17. Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de Lantanídeos Ln^{3+} .

Diferentes tipos de ligantes podem ser usados na complexação com os íons TR. Na referência [91] o leitor encontrará uma vasta revisão de complexos Eu^{3+} , em que foram utilizados diferentes tipos de ligantes. Na próxima seção serão apresentados os mecanismos de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras.

2.4.1. Mecanismo de transferência de energia em compostos Ln^{3+}

Quando uma substância é excitada para um estado eletrônico de maior energia, podem ocorrer diversos mecanismos até que esta substância retorne novamente ao estado eletrônico de menor energia, denominado estado eletrônico fundamental [29, 32]. Esses mecanismos podem ser ilustrados pelo Diagrama de Jablonski (Figura 18). No caso específico da fotoluminescência, quando uma substância absorve um fóton de energia apropriado (1), ela pode passar de um estado eletrônico fundamental (S_0), para estados eletrônicos excitados (S_1). Imediatamente após a absorção de um fóton, vários processos ocorrerão com probabilidades variáveis, mas, em geral, o mais provável será o decaimento não radiativo (relaxamento interno) para o nível vibracional de mais baixa energia de S_1 . Uma vez estando no nível de mais baixa energia de S_1 diversos processos podem acontecer, tais como: (2) Conversão Interna (CI), que consiste em um decaimento não-radiativo entre os estados de mesma multiplicidade de spin ($S_1 \rightarrow S_0$); (3)

Fluorescência, que consiste em uma transição radiativa entre os estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spin (S_1 para S_0); (4) Cruzamento Intersistemas (CIS), ocorre quando a molécula pode passar de um estado singleto excitado S_1 para um nível vibracional excitado T_1 , é uma transição não-radioativa; (5) Fosforescência do ligante consiste em uma transição eletrônica e radiativa de distinta multiplicidade de spin ($T_1 \rightarrow S_0$) seguida de emissão de fóton, o qual caracteriza a fosforescência; (6) Transferência de energia (TE) consiste na transferência de energia do estado de tripleto (T) para o íon lantanídeo trivalente, Ln^{3+} , cujo o nível de energia excitado seja mais baixo que o nível T_1 . Após a relaxação cruzada para o íon terra-rara tem-se mais três possibilidades: (7) Relaxação interna por meio de processos não radiativos para os níveis excitados de menor energia; (8) Decaimento não radiativo se o decaimento radiativo é pouco favorecido; (9) Transição radiativa, nesse processo os estados excitados dos íons lantanídeos são despopulados, decaindo radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica do íons lantanídeo [29, 32].

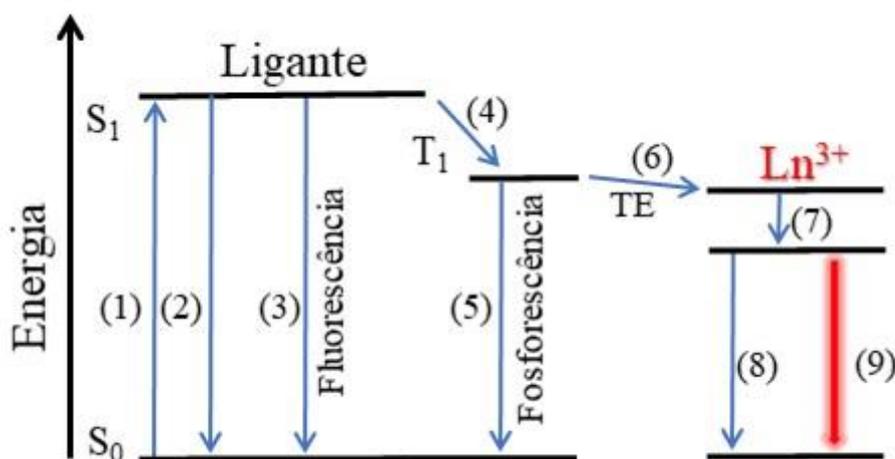


Figura 18. Representação dos possíveis mecanismos de transferência de energia de um ligante orgânico para um íon lantanídeo trivalente. Figura adaptada da referência [32].

As análises de fotoluminescência são importantes, pois fornecem informações sobre o mecanismo de transferência de energia intramolecular dos estados de tripleto do ligante para os níveis de energia dos íons lantanídeos. Para que se tenha uma transferência de energia eficiente, os níveis de energia do tripleto do ligante (T_1) devem estar próximos, porém um pouco acima do nível emissor terra-rara [29]. Se o estado T_1 for energeticamente muito próximo ou estiver abaixo do estado emissor do íon terra-rara, a

retrotransferência é favorecida, o que pode ocasionar fenômenos de fosforescência, fluorescência atrasada ou dissipação de energia [92].

Neste trabalho, os espectros de excitação e emissão foram adquiridos em um espectrofluorímetro da Ocean Optics modelo MCLS, em que se utiliza uma fonte de luz LED multicanal. Para a aquisição dos espectros de eletroluminescência foi utilizado um espectrofotômetro da Ocean Optics modelo USB 2000+, interligado ao software que registra e salva os dados de eletroluminescência.

3. Fabricação dos OLEDs

3.1.1. Corrosão e limpeza do substrato de vidro/ITO

Os OLEDs fabricados nessa tese utilizaram um substrato de vidro revestido com óxido de índio e estanho (ITO) com resistência de $\sim 15\Omega/\text{sq}$ e foram adquiridos da *Luminescence Technology Corp.* (Lumtec).

Os substratos de vidro/ITO precisam ser preparados antes da sua aplicação. Dessa forma, torna-se necessária a remoção de algumas partes do ITO de cima da superfície do vidro/ITO. Para a remoção do ITO, aplicou-se a metodologia de padrões com fita adesiva [29, 40, 93, 94].

O processo de remoção do ITO com fita adesiva consiste em proteger a superfície do ITO com fita adesiva, ou seja, a parte que não for protegida com a fita adesiva será removida por meio de um processo de corrosão. Os procedimentos de corrosão são descritos pelas seguintes etapas:

- 1) Corta-se a lâmina de vidro/ITO no tamanho desejado;
- 2) Recobre-se com fita adesiva toda a superfície que contém o ITO.
- 3) Recorta-se a fita com o desenho esperado e remove-se os pedaços de fita indesejados, deixando à mostra o ITO que se deseja corroer;
- 4) Cobre-se a superfície com uma pasta de zinco em pó e água e espera-se secar;
- 5) Prepara-se uma solução de ácido clorídrico e água (7:3) para concluir a corrosão do ITO. Com o auxílio do cotonete, o mesmo necessita ser umedecido nessa solução e em seguida esfrega-se o cotonete no substrato com a pasta de zinco devidamente seca;
- 6) Após a etapa anterior, removem-se as fitas e as regiões protegidas pela fita permanecem sobre o vidro, deixando assim o padrão desejado. Nessa tese, o padrão dos dispositivos após a corrosão é representado pela Figura 19.

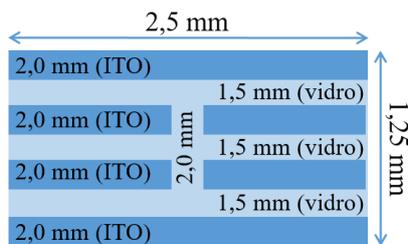


Figura 19. Padrão do substrato para a fabricação e caracterização de OLEDs.

Após o processo de corrosão, torna-se necessária a limpeza dos substratos para remover as impurezas deixadas durante esse processo. O processo de limpeza dos substratos é descrito pelas seguintes etapas:

- 1) Lavam-se os substratos com água corrente e detergente neutro Extran MA 02 (MERCK);
- 2) Os substratos são esfregados com lenços de papel (próprios para limpeza) e éter de petróleo para remover materiais gordurosos da superfície;
- 3) Colocam-se os substratos em uma cubeta de coloração contendo uma solução de água milli-Q e detergente (10:1) à uma temperatura de 50° C por 10 minutos em banho de ultrassom. Após 10 minutos, retira-se a água milli-Q com detergente e insere uma nova água milli-Q (sem detergente) até cobrir a superfície dos substratos. Essa etapa é repetida por 5 vezes ou mais até que não tenha mais vestígios de detergente;
- 4) Transferem-se os substratos para uma cubeta de coloração contendo acetona e em seguida leva-se para um banho de ultrassom por 10 min à uma temperatura de 50° C;
- 5) Retira-se a acetona e coloca-se álcool isopropílico deixando por mais 10 min em banho de ultrassom à uma temperatura de 50° C;
- 6) Os substratos são secos com um jato de nitrogênio e em seguida recebem o tratamento UV-Ozônio. Nesse tratamento os substratos são expostos à luz ultravioleta com fluxo de oxigênio durante 15 min. Após todas as etapas descritas, os substratos estão prontos para serem utilizados na fabricação dos dispositivos.

3.1.2. Deposição dos filmes finos

Nessa tese, todos os filmes finos foram depositados por meio de uma evaporadora térmica resistiva que usa a técnica de evaporação física por fase de vapor. Os compostos orgânicos foram inseridos em um cadinho de tungstênio e aquecidos sob alto vácuo $\sim 10^{-4}$ Pa. Devido ao sistema estar em baixa pressão, a temperatura de evaporação é bastante reduzida. Após a evaporação dos compostos em direção ao substrato, o material evaporado se condensa devido a menor temperatura do substrato, formando um filme em que se controla a espessura. Para a deposição do eletrodo de Al foi utilizado um cadinho de grafite revestido com alumina.

3.1.3. Laboratório de eletrônica orgânica

Os filmes finos foram depositados no em um sistema de *glove box* (caixa de luva) da MBRAUN, como pode ser visualizado na Figura 20a. Esse sistema dispõe de três técnicas de deposição de filmes finos, *spincoating* (Figura 20c), termoresistiva (Figura 20d), e por rádio frequência (Figura 20e). Nessa tese, utilizou-se somente a técnica de deposição termoresistiva que se encontra dentro de uma câmara de deposição. Essa câmara dispõe de duas bombas de vácuo, duas fontes de aquecimento resistivo, uma fonte de *sputtering*, um sensor para a medida da espessura e um porta substrato.

O Laboratório de Eletrônica orgânica (LEO) faz parte do Grupo de Nanociência e Nanotecnologia⁴ (NANO) localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora.

⁴ www.ufjf.br/nano

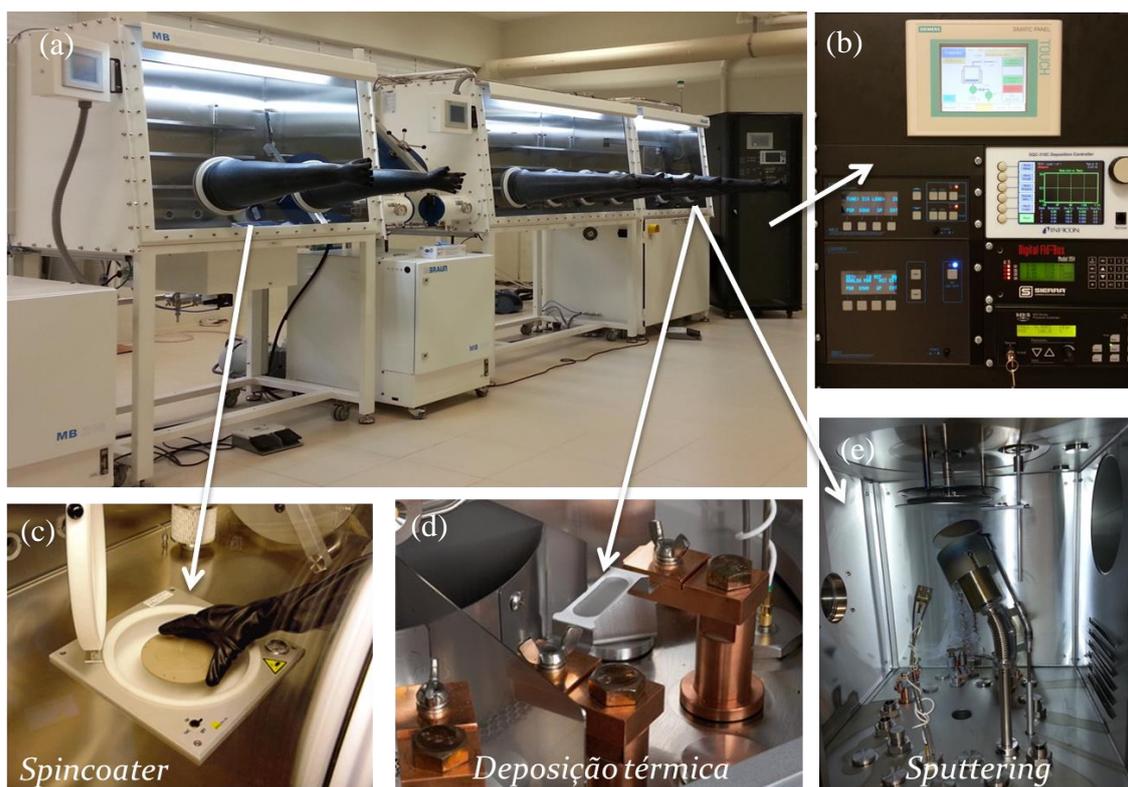


Figura 20. (a) Sistema de deposição *glovebox* da MBRAUN, modelo MB 200B. (b) Painel de controle e monitoramento dos processos de deposição da IFICON, modelo SQC-310C. (c) sistema de deposição por *spin coating*. (d) Destaque do sistema deposição termo resistivo dentro da câmara de deposição. (e) Parte interna da câmara de deposição em destaque a deposição por *sputtering*. Figura retirada do Grupo de Nanociências e Nanotecnologia da UFJF [95].

A leitura da espessura é realizada pela taxa de deposição, mostrada em $\text{\AA}/\text{s}$, feita por meio de um sensor ligado ao monitor externo (Figura 20b). A taxa de deposição tem como base a variação da frequência de oscilação de um sensor, que é inversamente proporcional à massa depositada sobre o mesmo.

Durante o processo de deposição térmica, torna-se necessário ajustar alguns parâmetros no controlador externo com a finalidade de obter-se a espessura correta do filme depositado. Esses parâmetros são, *z-factor*, densidade e *tooling factor*. O *z-factor* é um parâmetro relacionado com a densidade do material e com o módulo de cisalhamento. Nessa tese os parâmetros de densidade e *z-factor* foram os mesmos, 1,5 e 1,0, respectivamente. O *tooling factor* é um parâmetro empírico utilizado para compensar a diferença geométrica entre a posição do sensor de espessura e dos substratos dentro da câmara de deposição. O *tooling factor* precisa ser ajustado para cada tipo de material para corrigir a medida da espessura indicada pelo sensor. Para isso, faz-se a deposição do

material que se deseja calibrar e em seguida realiza-se a medida da espessura com o auxílio do perfilômetro. O ajuste do novo *tooling factor* (TF_N) é realizado por meio da expressão:

$$TF_N = TF_i \times \frac{T_p}{T_d} \quad (15)$$

em que TF_i é o valor inicial do *tooling factor*, T_p é a espessura indicada pelo perfilômetro e T_d é a espessura indicada no painel de controle de deposição.

4. Resultados e discussões

Neste capítulo, mostraremos os resultados e análises dos OLEDs que foram desenvolvidos e caracterizados baseados em derivados de xanteno e complexos de európio. Os derivados de xanteno foram aplicados como materiais transportadores de buracos. Esses materiais foram sintetizados pelo Grupo do professor Dr. Luiz Carlos da Silva Filho do Departamento de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP) - Campus de Bauru. Os complexos de európio foram sintetizados por dois grupos distintos. Ambos os materiais foram aplicados como camada emissora de luz e foram sintetizados pelos Grupos do professor Dr. Lippy Marques do Departamento de Química da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ) e do professor Dr. Hugo Gallardo do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Os resultados serão apresentados em três partes, tais como segue:

PARTE I: Aplicação dos derivados de xanteno como materiais transportadores de buracos, sintetizado pelo Grupo do professor Dr. Luiz Carlos da Silva Filho;

PARTE II: Aplicação do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ como camada emissora de luz, sintetizado pelo grupo do professor Dr. Lippy Marques;

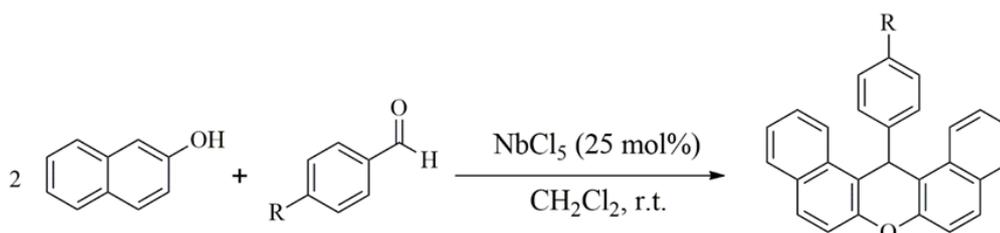
PARTE III: Aplicação do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ como camada emissora de luz, sintetizado pelo Grupo do professor Dr. Hugo Gallardo.

4.1. PARTE I: Aplicação dos derivados de xanteno como materiais transportadores de buracos em OLEDs

4.1.1. Concepção dos materiais e métodos experimentais

A partir de uma solução de NbCl_5 (25% molar) em CH_2Cl_2 anidro (2,0 mL), mantida à temperatura ambiente sob atmosfera de N_2 , adicionou-se uma solução de 2-naftol (1,0 mmol) e o respectivo aldeído (0,5 mmol) em CH_2Cl_2 anidro 4,0 mL. Uma vez completada a adição, a agitação magnética foi mantida à mesma temperatura durante 24 ou 48 h. A mistura reacional foi cessada com adição de H_2O (3,0 mL) e o produto foi extraído com CH_2Cl_2 (10,0 mL). A camada orgânica foi separada e lavada com solução aquosa saturada de NaHCO_3 (3 x 10,0 mL), NaCl (2 x 10,0 mL), secou-se sobre MgSO_4 anidro e filtrou-se o solvente residual. O resíduo foi recristalizado em etanol para assegurar produtos de elevada pureza. A síntese dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno pode ser resumida pelo Esquema 1. Os detalhes experimentais completos e caracterizações espectroscópicas (RMN de ^1H e ^{13}C , infravermelho, UV-Vis e espectrometria de massa) destes compostos podem ser encontrados no artigo completo [96].

Esquema 1. Síntese dos derivados de 14-aryl-14*H*-dibenzo[*a,j*]xanteno. Figura retirada da referência [97].



Entre os materiais sintetizados, três derivados denominados XD-01, XD-02 e XD-03 foram escolhidos como candidatos a materiais transportadores de buracos e as suas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 21.

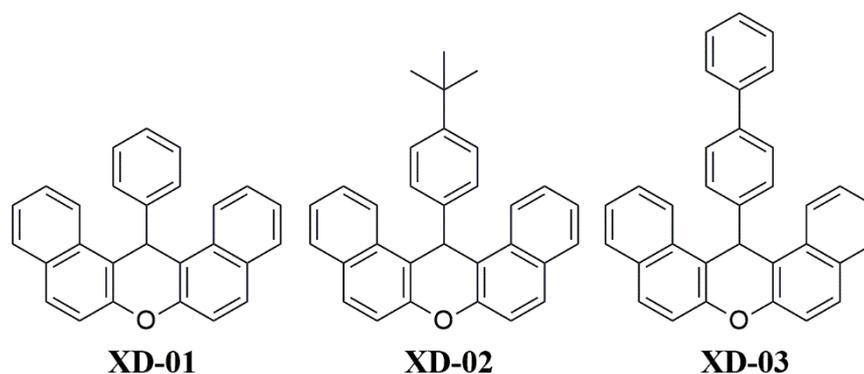


Figura 21. Estrutura do derivado de 14-aryl-14*H*dibenzo[*a,j*]xanteno usado nesse trabalho. Figura retirada da referência [97].

Com o intuito de avaliar o desempenho dos novos derivados de xanteno como camada transportadora de buracos (CTB), adotou-se uma estrutura de OLED bicamada. A Figura 22 representa o diagrama rígido de energia para os dispositivos em que empregou-se o *N,N'*-bis(naphthalen-1-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)-2,2'-dimethylbenzidine (α -NPD), XD-01, XD-02 e XD-03 como CTB e o *Bis*(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato) aluminium (Alq_3) como camada transportadora de elétrons (CTE) e ao mesmo tempo camada emissora (CEL).

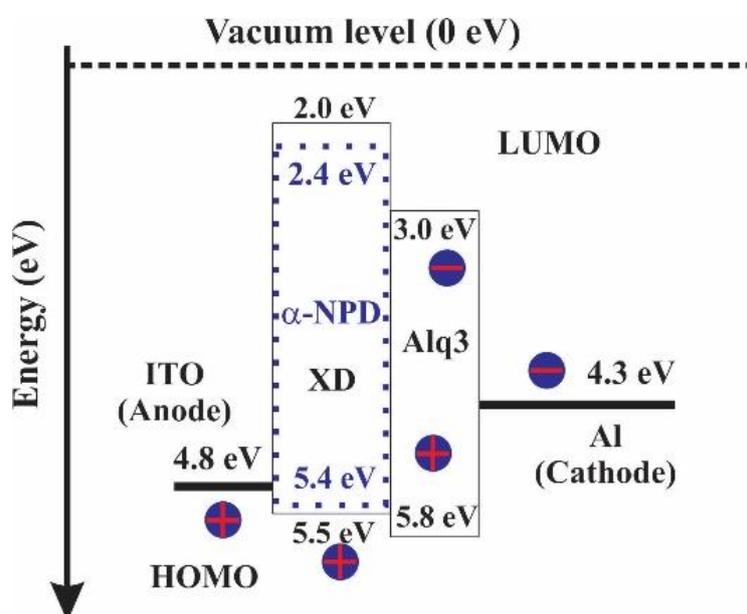


Figura 22. Diagrama rígido de energia dos dispositivos usando o α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03 como CTB e o Alq_3 como CEL.

As camadas orgânicas foram depositadas por meio de evaporação térmica em um sistema de deposição de filmes em alto vácuo ($\sim 4 \times 10^{-4}$ Pa), com uma taxa de deposição entre 0,5 e 1,0 Å s^{-1} . A área da camada ativa dos OLEDs foi de aproximadamente 5 mm² e os dispositivos operaram em tensão de polarização direta, ou seja, tendo o ITO (óxido de índio e estanho) como eletrodo positivo e o alumínio (Al) como o eletrodo negativo.

4.1.2. Estudo computacional e experimental da mobilidade de buracos

Os resultados do cálculo computacional para mobilidade de transporte de buracos foram realizados empregando-se a metodologia DFT/B3LYP/6-31G(d,p) e do programa GAUSSIAN09. Esses resultados foram realizados em colaboração com o prof. Dr. Francisco Lavarda e do Doutor Eliezer Oliveira, do Departamento de Física da UNESP: Campus de Bauru.

A primeira etapa do cálculo computacional consiste na otimização da geometria das moléculas. A Figura 23 apresenta a conformação final obtida após a otimização da geometria por meio da metodologia empregada. Para a molécula do α -NPD (Figura 23a), todos os ângulos entre os planos dos anéis adjacentes possuem valores próximos de 50 graus, devido à repulsão entre os átomos de hidrogênio. O plano do xanteno primitivo XD-01, XD-02 e XD-03 é ligeiramente dobrado devido aos radicais anexados, como pode ser observado na Figura 23b, na qual é apresentada uma visão frontal da molécula XD-01. Quanto à molécula XD-01, o anel aromático ligado ao xanteno permanece praticamente perpendicular ao plano de xanteno. Enquanto nas moléculas XD-02 e XD-03, os dois anéis aromáticos ligados ao xanteno têm ângulos diedros de aproximadamente 40° entre os seus planos, devido à repulsão entre os átomos de hidrogênio mais próximos.

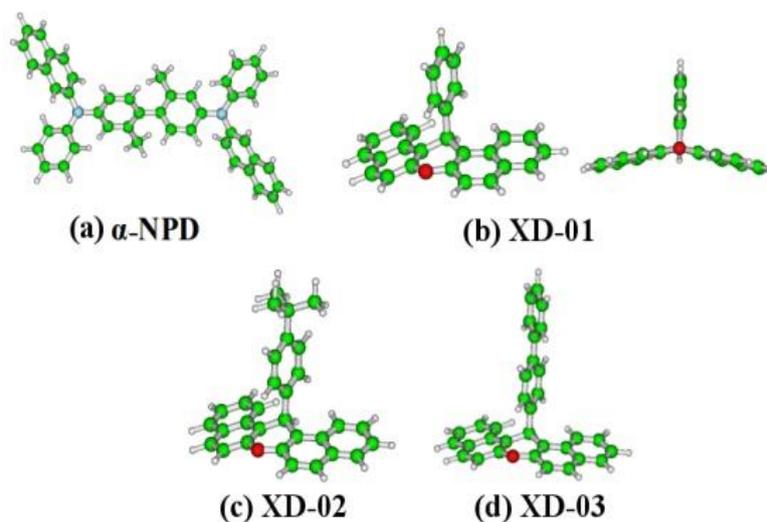


Figura 23. Geometrias otimizadas obtidas para (a) α -NPD, (b) XD-01 (esquerda: vista em perspectiva, direita: vista frontal), (c) XD-02 e (d) XD-03. Figura retirada da referência [97].

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados da energia de reorganiza o na transferência de buracos (λ_{hole}) para as estruturas do α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. Esses resultados indicam que todos os derivados de xanteno têm um menor λ_{hole} do que o α -NPD. Como a taxa de transferência de buracos   inversamente proporcional   energia de reorganiza o interna no processo, quanto maior for esta energia, pior será a mobilidade de buracos do material [98]. Dessa forma, os resultados computacionais indicam que todos os derivados de xanteno devem apresentar uma maior mobilidade de buracos do que α -NPD. De acordo com esses cálculos, o XD-03 parece ser o melhor material entre as outras moléculas apresentadas neste trabalho. Detalhamento sobre a metodologia empregada para obter-se os resultados teóricos de mobilidade podem ser encontrados na tese de doutorado do Eliézer Fernando de Oliveira [98].

Tabela 3. Energia de reorganiza o para transferência de buracos (λ_{hole}) obtida para α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. Tabela adaptada da referência [97].

| Estrutura | α -NPD | XD-01 | XD-02 | XD-03 |
|-------------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| λ_{hole} (meV) | 9,083 | 7,277 | 7,040 | 6,723 |

As informa es cristalográficas dos compostos XD-02 e XD-03 podem ser verificadas na Tabela 4. Esses resultados mostram que os compostos XD-02 e XD-03 têm

o mesmo sistema cristalino/grupo espacial: monoclinico $C2/c$. As estruturas cristalinas obtidas para os compostos XD-01 -02 e -03 são mostradas na

Figura 24. Esses resultados mostram que os grupos naftaleno nas moléculas XD-01 -02 e -03 são quase coplanares, conforme previsto pelos cálculos de DFT. Além disso, os dados de difração estão de acordo com a conformação prevista pelas otimizações de geometria de DFT. Os ângulos entre os grupos naftaleno mudam ligeiramente quando o grupo R é -H, -C(CH₃) e fenil, respectivamente, variando de 177° para XD-01, 181,7° para XD-02 e 179,1° para XD-03.

Tabela 4. Principais características cristalográficas para os compostos XD-02 e XD-03.

| Tabela da [97]. | | XD-02 | XD-03 | adaptada referência |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | Fórmula molecular | C ₃₁ H ₂₆ O | C ₃₃ H ₂₂ O | |
| | Fórmula weight (g mol ⁻¹) | 414,57 | 434,55 | |
| | Sistema cristalino | monoclinico | monoclinico | |
| | Grupo espacial | $C2/c$ | $C2/c$ | |
| | a(Å) | 23,441(2) | 21,143(2) | |
| | b(Å) | 12,002(6) | 13,077(1) | |
| | c(Å) | 19,0495(1) | 18,355(1) | |
| | β (°) | 57,35(5) | 64,61(3) | |
| | V(Å ³) | 4512,6(6) | 4584,7(6) | |
| | Z | 8 | 8 | |
| | R _{bragg} , R _{wp} | 0,075; 0,11 | 0,09; 0,12 | |

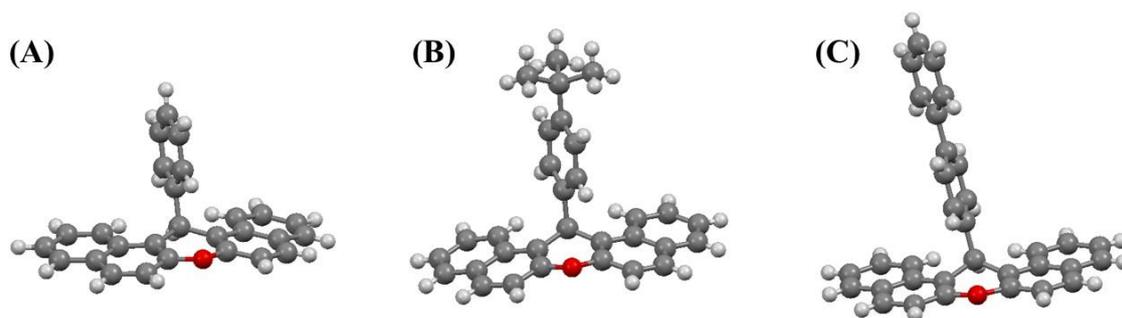


Figura 24. Estrutura do cristalina dos compostos a) XD-01, b) XD-02 e c) XD-03. Os átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio foram coloridos como cinza, cinza claro e vermelho, respectivamente.

O resultado experimental para a mobilidade de buraco foi realizado seguindo o protocolo relatador por Blakesley e colaboradores [99]. A mobilidade de buraco (μ_0) foi determinada ajustando as curvas J - V em um gráfico log-log (Figura 25) ao modelo de regime de corrente limitada por carga espacial (SCLC), descrita pela equação de Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \mu_0 \epsilon_0 \epsilon \frac{V_{int}^2}{d^3} \exp\left(0,891\gamma \sqrt{\frac{V_{int}}{d}}\right) \quad (16)$$

em que J é a densidade de corrente, d é a espessura do filme da camada de transporte do buraco, ϵ_0 é a permissibilidade do espaço livre e ϵ é a constante dielétrica relativa da molécula estudada. Neste trabalho, assumiu-se que a constante dielétrica relativa seja de 3,5, pois é tipicamente usada para moléculas semicondutoras orgânicas [100]. V_{int} é a tensão interna e foi determinada conforme descrito na Equação 17:

$$V_{int} = V_{ext} - R_S I - V_{built} \quad (17)$$

em que V_{ext} é a tensão externa aplicada à camada de transporte de buracos, R_S é uma estimativa da resistência em série, I é a corrente medida e V_{built} é a tensão incorporada. As mobilidades de transporte de buracos obtidas para cada composto estão resumidas na

Tabela 5. Estes resultados indicam que todas as moléculas XD têm maior mobilidade de buraco do que o material comercial α -NPD. Além disso, XD-02 e XD-03 exibem maiores mobilidades quando comparadas às outras moléculas apresentadas. Esses resultados estão de acordo com os resultados feitos por meio do cálculo DFT. Este resultado indica que os derivados de xanteno são promissores candidatos a serem usados como transportadores de buracos em dispositivos orgânicos. No entanto, outras propriedades ainda devem ser analisadas para confirmar essa hipótese, conforme apresentado a seguir.

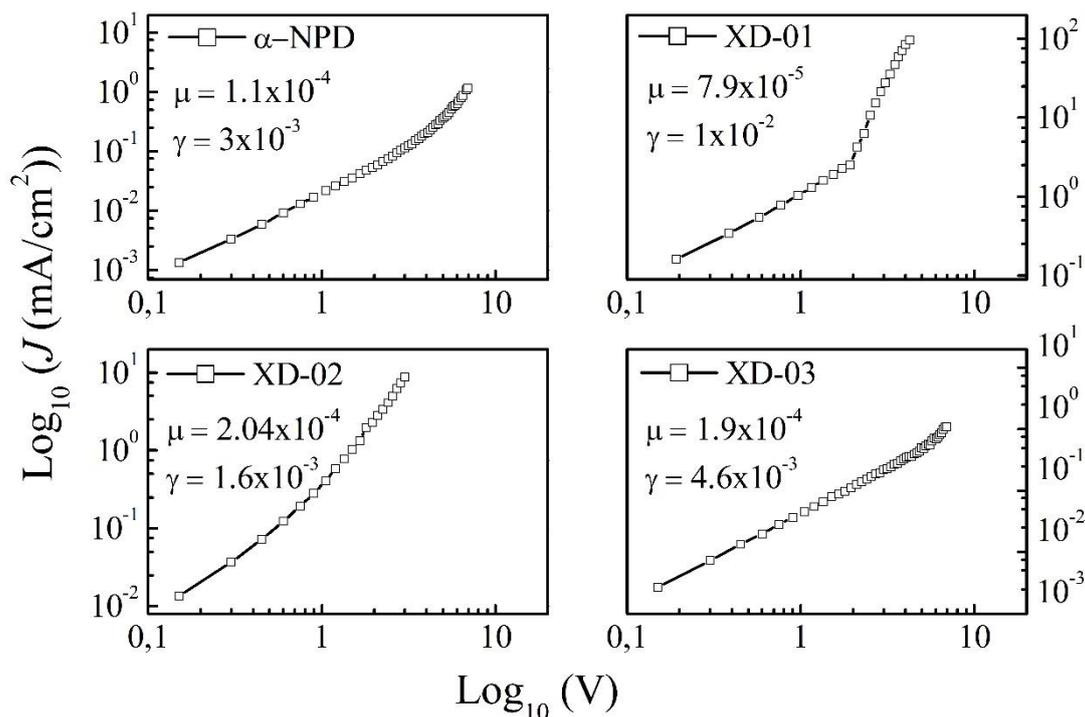


Figura 25. Curvas experimentais $\log J \times \log V$ para os dispositivos monocamada ITO/CTB(60nm)/Al(120 nm), em que a CTB foi: (a) α -NPD, (b) XD-01, (c) XD-02 e (d) XD-03.

Tabela 5. Mobilidade de buraco experimental avaliada com base no regime SCLC para α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. Tabela adaptada da referência [97].

| Composto | Método de caracterização | $\mu_{\text{hole}} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------|--|
| α -NPD | | $1,1 \times 10^{-4} \pm 0,1$ |
| XD-01 | SCLC | $1,7 \times 10^{-4} \pm 0,1$ |
| XD-02 | | $2,0 \times 10^{-4} \pm 0,1$ |
| XD-03 | | $1,9 \times 10^{-4} \pm 0,1$ |

4.1.3. Propriedades térmicas e optoeletrônicas

As curvas termogravimétricas (TGA) dos derivados de xanteno foram obtidas em uma célula (cápsulas de alumínio) aberta com aproximadamente 4 mg de amostra sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}), com razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ no intervalo de 27 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 26 exibe as curvas TGA para as amostras XD-01, XD-02 e XD-03. Analisando-se as curvas TGA dos XDs pode-se notar um perfil muito similar, dando indícios de uma mesma formulação para tais compostos. As suas temperaturas de decomposição, que correspondem a uma perda de peso em 5% durante o aquecimento da TGA, foram de $286 \text{ }^\circ\text{C}$ para XD-01, $328 \text{ }^\circ\text{C}$ para XD-02 e $340 \text{ }^\circ\text{C}$ para XD-03. Estes resultados indicam uma boa estabilidade térmica dos três compostos, fator importante para melhorar a estabilidade e vida útil dos dispositivos. Os resultados das análises termogravimétricas são dispostos na Tabela 6.

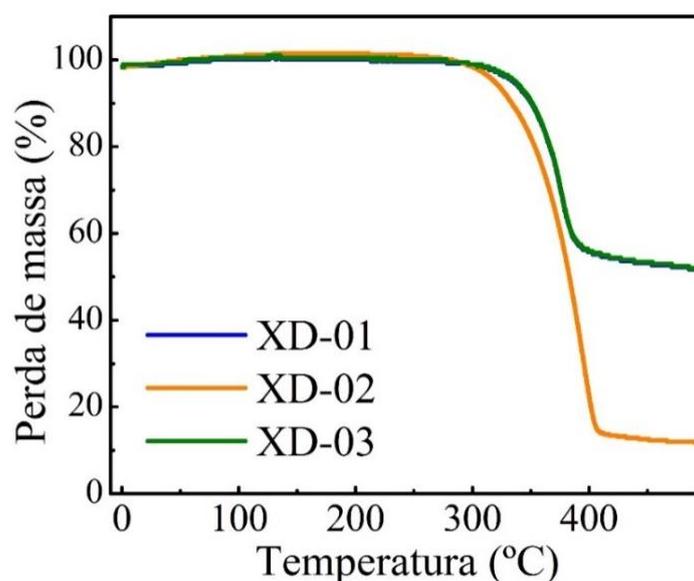


Figura 26. Curvas termogravimétricas dos XDs em atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}). Figura adaptada da referência [97].

Para as caracterizações termoanalíticas, as curvas DSC foram obtidas em uma célula parcialmente fechada com aproximadamente 4 mg de amostra sob atmosfera dinâmica de N_2 (100 mL min^{-1}). Para a realização das medições são necessários dois ciclos de aquecimento. O primeiro ciclo faz-se até uma temperatura acima da temperatura de fusão (já estabelecida previamente) com uma velocidade de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

¹ e, em seguida, realiza-se um arrefecimento até a temperatura ambiente ($\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$) com uma velocidade de arrefecimento de $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Essa etapa é fundamental para assegurar a amorfização completa das amostras [74]. Após o término do primeiro ciclo, realizou-se a segunda rampa de aquecimento com as mesmas configurações de aquecimento da primeira rampa, permitindo assim determinar a temperatura de transição vítrea dos materiais.

A Figura 27 mostra o gráfico do fluxo de calor em função da temperatura para os XDs. A primeira curva de aquecimento ($\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ acima da temperatura de fusão) não é exibida, mas o valor correspondente a cada material é apresentado na Tabela 6. O gráfico da Figura 27 exibe a segunda curva de aquecimento, em que se apresenta a temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) do segundo ciclo, e a temperatura de transição vítrea (T_g). Ao analisar esses resultados, obteve-se uma T_g de aproximadamente $64\text{ }^{\circ}\text{C}$ para XD-01, $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ para XD-02 e $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ para XD-03, como pode ser visto na inserção dentro da Figura 27. A T_g do α -NPD é relatada com uma temperatura de $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ [101, 102]. Este valor é maior que a T_g do XD-01. No entanto, XD-02 e XD-03 mostram temperaturas de transição vítrea próximas a T_g do α -NPD. Assim, acredita-se que estes materiais possam ser utilizados em dispositivos orgânicos, beneficiando a estabilidade e eficiência dos dispositivos. Todos os parâmetros térmicos para os XDs estão resumidos na Tabela 6.

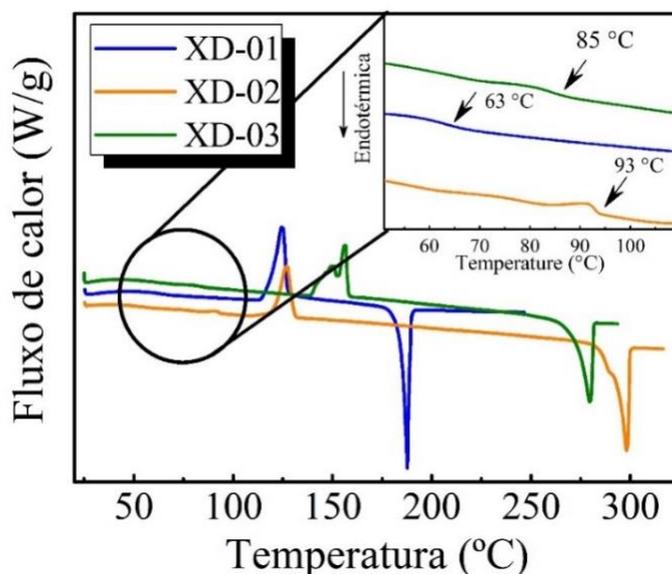


Figura 27. Curva DSC dos XDs em atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}). Figura adaptada da referência [97].

Na Figura 28a são apresentadas as curvas de absorção na região do UV-Vis para os compostos XD-01, XD-02 e XD-03. Para realizar as medidas de absorção foi realizada uma deposição térmica dos XD sobre um substrato de quartzo, formando um filme fino de 50 nm. As curvas de UV-Vis da Figura 28a mostram que todos os XD apresentaram três bandas de absorção: uma primeira em torno de 215 nm, uma segunda que possui um máximo em torno de 250 nm e uma última que apresenta um máximo entorno de 340 nm. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Para estimar energia do gap óptico (E_g), foi utilizado o procedimento relatado por Morita e colaboradores [84] conforme descrito na seção 2.3.3. Na Figura 28b apresenta-se o gráfico para a determinação E_g , em que os valores obtidos para as amostras XD-01, XD-02 e XD-03 foram 3,54, 3,55 e 3,49 eV, respectivamente.

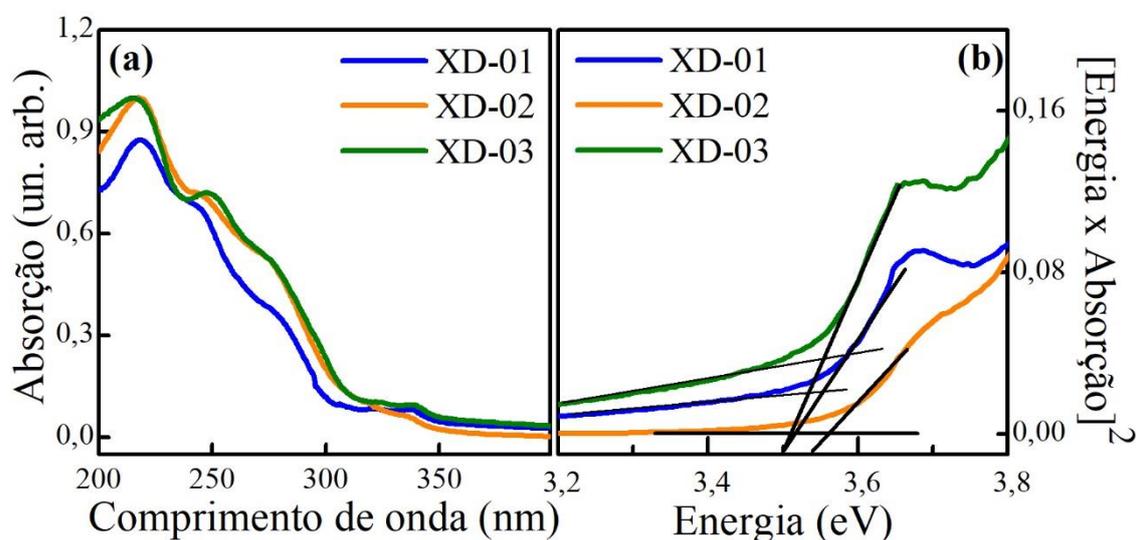


Figura 28. (a) Espectro de absorção na região do UV-Vis para os derivados de xanteno (XD-01, XD-02 e XD-03) e (b) determinação do gap óptico a partir da absorção óptica. Figura adaptada da referência [97].

As propriedades eletroquímicas dos derivados de xanteno foram obtidas por meio da técnica de voltametria cíclica (CV). Na Figura 29 apresenta-se os voltamogramas para os três compostos XD-01, XD-02 e XD-03. Todas as medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas mostraram tendências semelhantes com relação aos potenciais oxidação (E_{ox}). Verificou-se que o E_{ox} relativo ao SHE dos três compostos foi aproximadamente 1,1 eV, correspondendo a um HOMO de $\sim 5,5$ eV. Esse valor é muito próximo ao nível de HOMO do α -NPD (5,4 eV) [103, 104]. Todos os valores para o nível de HOMO são apresentados na Tabela 6.

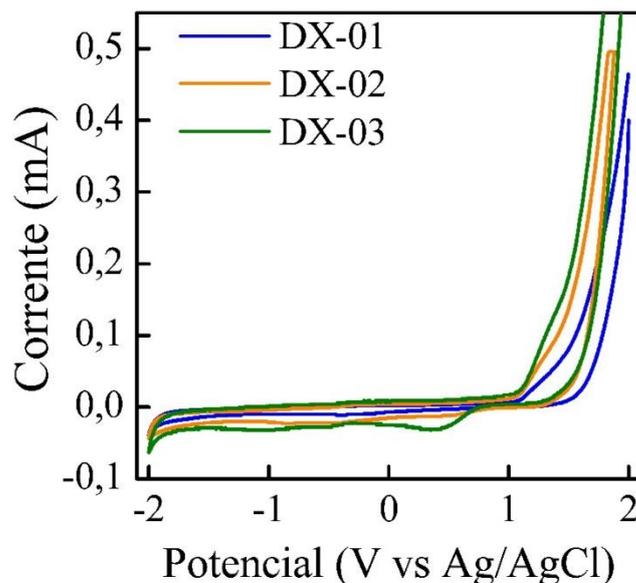


Figura 29. Voltamogramas obtido após a formação dos filmes dos XDs depositado sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo em eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L⁻¹. Figura adaptada da referência [97].

Obtendo os valores de E_g e do HOMO, é possível calcular o nível do LUMO. Em que $LUMO = E_g + HOMO$. Todos os valores para o nível de LUMO estão dispostos na Tabela 6. Os resultados dos níveis de LUMO dos XDs são mais elevados do que o material comercial α -NPD. Esses valores mais elevados dos XDs favorecem o aprisionamento de elétrons na camada emissora, garantindo um maior equilíbrio de cargas dentro da camada ativa.

Tabela 6. Propriedades optoeletrônicas do XDs. Tabela adaptada da referência [97].

| Composto | ^a T _g (°C) | ^b T _c (°C) | ^c T _m (°C) | ^d T _d (°C) | $\lambda_{\text{absorção max}}$ film | HOMO (eV) | LUMO (eV) | GAP (eV) |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|--------------|--------------|-------------|
| XD-01 | 64 | 128 | 188 | 268 | 222 | -5,48 | -1,91 | 3,57 |
| XD-02 | 93 | 126 | 298 | 328 | 223 | -5,52 | -2,03 | 3,49 |
| XD-03 | 84 | 140 | 280 | 340 | 215 | -5,49 | -1,98 | 3,51 |
| α -NPD | 95 | - | - | 310 | | -5,40 | -2,40 | 3,00 |

^aTransição vítrea (T_g), ^bCristalização (T_c), ^cTemperatura de fusão (T_m), ^dTemperatura de degradação (T_d).

4.1.4. Desempenho dos dispositivos

Os espectros eletroluminescência (EL) dos dispositivos contendo os derivados de xanteno e o α -NPD exibem uma banda verde centrada em 525 nm, que é típica de uma emissão do Alq₃, como pode ser visualizado na Figura 30a. Estes resultados indicam que os derivados de xanteno só atuam como materiais para transporte de buracos, e que a recombinação de buracos e elétrons ocorrem na camada do Alq₃. Nos espectros de EL há um pequeno alargamento quando as moléculas dos XD foram usadas. Isso pode ser explicado por pequenas modificações estruturais e diferenças morfológicas entre os três compostos. Isso não deve ser entendido como um indicador de menor desempenho dos OLEDs baseados nesses compostos, mas como uma pequena mudança nas coordenadas de cor (X, Y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931, como disposto na Tabela 8. A Figura 30b mostra uma imagem do dispositivo baseado no XD-03 que opera com tensão de polarização de 18 V.

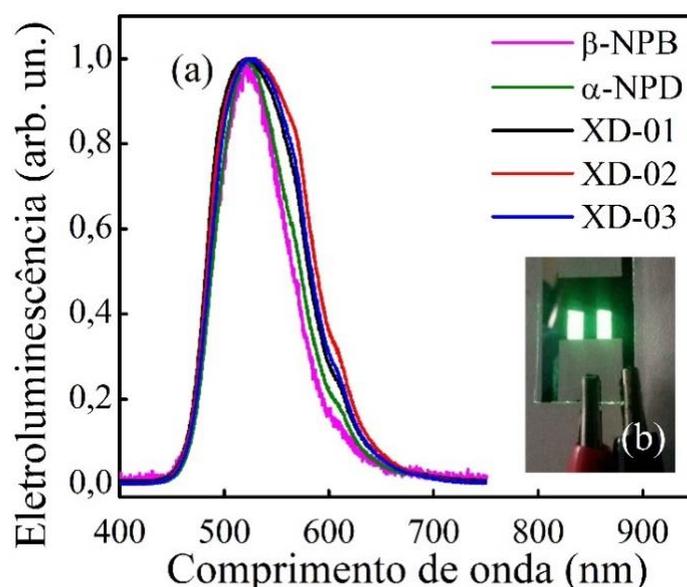


Figura 30. (a) Espectros de eletroluminescência a temperatura ambiente dos dispositivos (ITO/CTB(50nm)/Alq₃(50nm)/Al(120nm)); (b) imagem do dispositivo XD-03 sob uma tensão de polarização de 18V. Figura adaptada da referência [97].

A Figura 31 exibe as curvas de densidade de corrente por tensão (J-V) para os dispositivos ITO/CTB(50nm)/Alq₃(50nm)/Al(120nm), confirmando que eles têm um comportamento típico de diodo, uma vez que a corrente aumenta exponencialmente uma função da tensão de polarização. Por outro lado, a partir das curvas (J-V) é possível

observar que o dispositivo de referência α -NPD apresenta tensões operacionais mais baixas quando comparadas com os dispositivos dos derivados de xanteno. Provavelmente, isso pode ser atribuído as variações nas taxas de injeção de buracos na interface entre o ânodo (ITO) e a CTB [105–107]. De fato, os desempenhos do dispositivo podem ser aumentados utilizando estruturas de multicamadas, isto é, camada de injeção de buraco, bloqueio de buraco, etc. No entanto, para descobrir se os XDs funcionam como camada de transporte de buracos, optamos por usá-los de uma forma mais simples, em que foram fabricados somente OLEDs bicamadas.

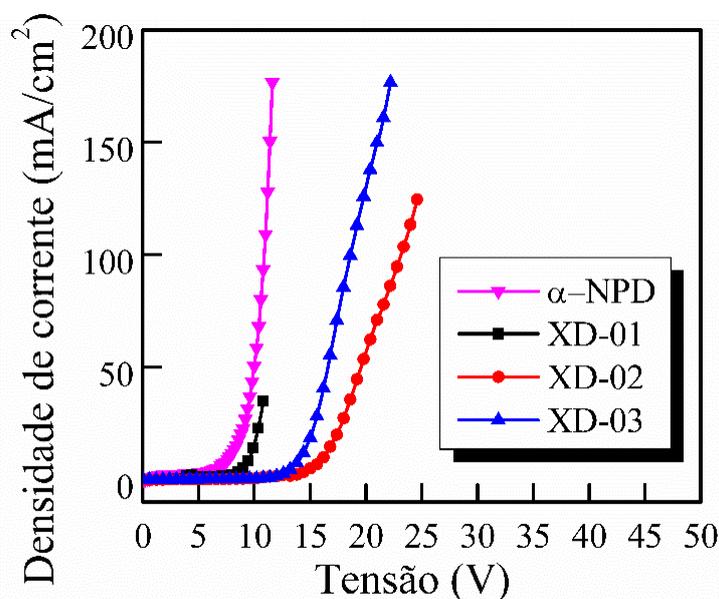


Figura 31. Curvas $J \times V$ dos OLEDs bicamada. Figura adaptada da referência [97].

Para verificar qual seria a melhor espessura da CTB do OLED bicamada, resultando em uma melhor eficiência, foram fabricados dispositivos com os três compostos XD-01, XD-02 e XD-03 e com o composto comercial α -NPD. As arquiteturas dos dispositivos foram dispostas da seguinte forma:

Dispositivo I: ITO/XD-01 (X nm)/Alq₃ (50 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo II: ITO/XD-02 (X nm)/Alq₃ (50 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo III: ITO/XD-03 (X nm)/Alq₃ (50 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo IV: ITO/ α -NPD (X nm)/Alq₃ (50 nm)/Al(120 nm)

Para cada dispositivo fabricado, a espessura da CTB representada pela letra X teve uma variação de 30 até 60 nm. Essa variação da CTB é fundamental para saber qual é a

espessura que resultará em um OLED mais eficiente. A espessura da camada ativa, nesse caso o Alq3, foi fixada em 50 nm.

A Figura 32 exibe as curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente para os cinco dispositivos relatados acima. A espessura da CTB para os dispositivos contendo o α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03, podem ser verificadas nas Figura 32a-d, respectivamente. Todos os resultados mostram que a espessura de 50 nm para a CTB resultou na melhor eficiência de corrente para os OLEDs. O desempenho desses dispositivos como função da variação da espessura da CTB estão resumido na Tabela 7.

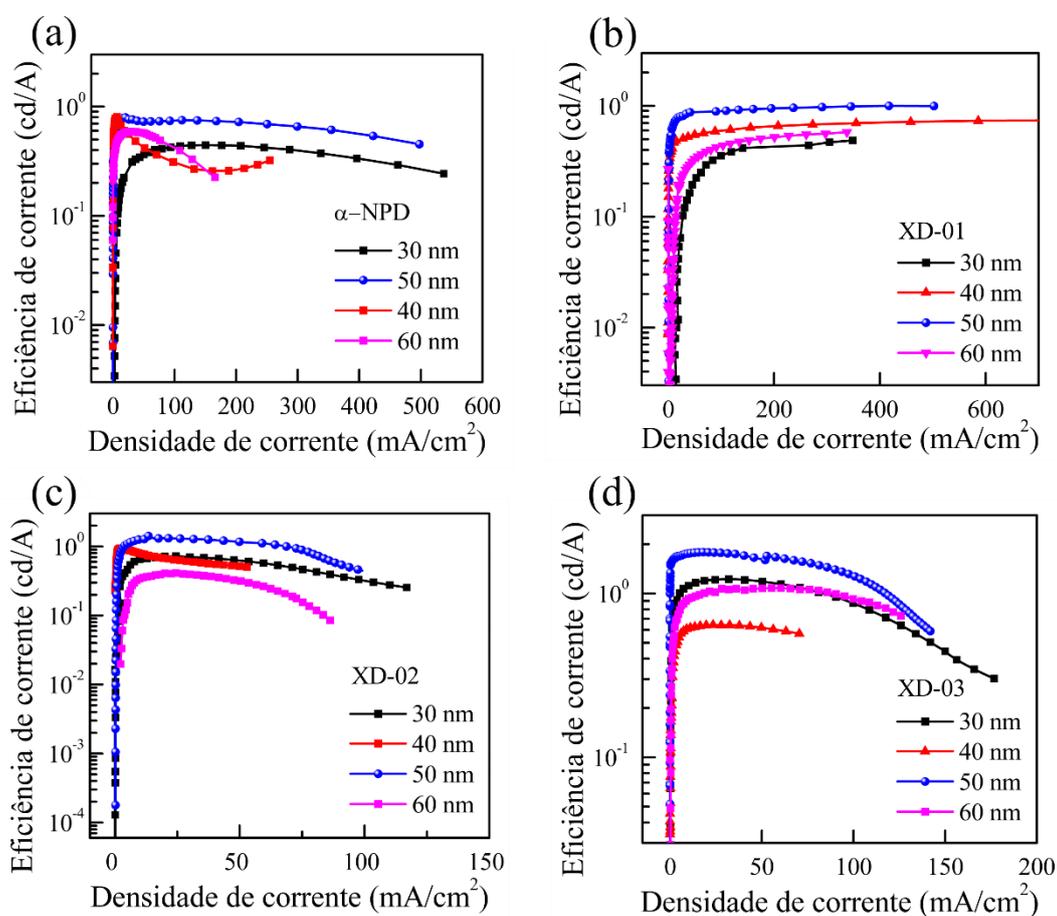


Figura 32. Gráfico da variação da espessura da camada transportadora de buracos para os dispositivos contendo: (a) NPD, (b) XD-01, (c) XD-02 e (d) XD-03.

A leitura dos resultados na Tabela 7 indicam que a eficiência de corrente para os dispositivos XD-01, XD-02 e XD-03 como CTBs são superiores ao dispositivo contendo o material comercial α -NPD.

Tabela 7. Desempenho dos dispositivos variando-se a CTB.

| CTB | ^a η (cd/A) | | | |
|---------------|----------------------------|-----|-----|-----|
| | *30 | *40 | *50 | *60 |
| XD-01 | 5 | 8 | 10 | 6 |
| XD-02 | 7 | 9 | 13 | 6 |
| XD-03 | 12 | 6 | 18 | 10 |
| α -NPD | 4 | 7 | 8 | 6 |

^aEficiência máxima de corrente. *Espessura da CTB.

Após verificar que o dispositivo otimizado apresentou uma espessura de 50 nm para a CTB, foram fabricados e caracterizados dispositivos com a CTB nessa espessura otimizada e os seus resultados foram comparados e discutidos.

Na Figura 33, apresentam-se as curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente para os dispositivos fabricados com a seguinte arquitetura: ITO/CTB (50 nm)/Alq₃ (50 nm)/Al(120 nm), em que os materiais da CTB foram os compostos α -NPD, XD-01, XD-02 e XD-03. A partir da análise desses resultados, Figura 33, fica claro que os três dispositivos construídos com os compostos XD como camada transportadora de buracos apresentaram eficiências de corrente mais elevadas em uma faixa de 0-100 mA cm⁻¹ quando comparadas com o dispositivo de referência α -NPD. Destaca-se que os XDs operam com baixa densidade de corrente, sendo estáveis até 50, 75 e 110 mA/cm² para os compostos XD-01, XD-02 e XD-03, respectivamente. Os resultados desses dispositivos estão resumidos na Tabela 8.

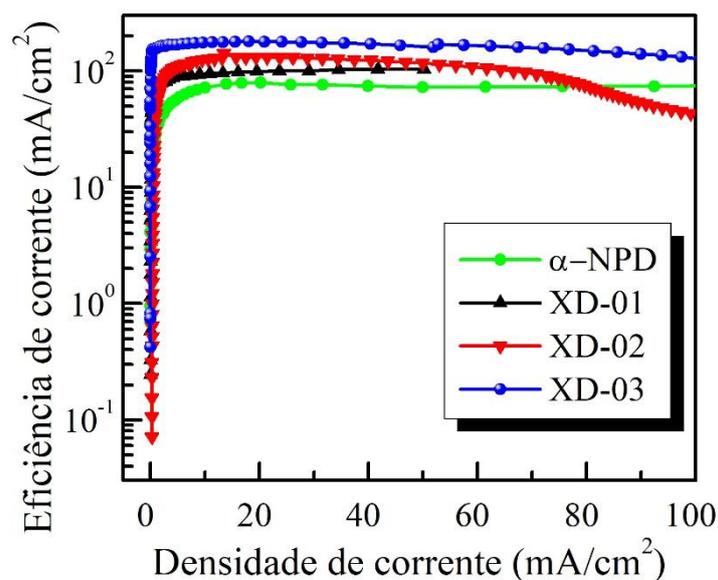


Figura 33. Eficiência de corrente em função da densidade de corrente dos dispositivos ITO/CTBs(50 nm)/Alq₃(50 nm)/Al(120 nm). Figura adaptada da referência [97].

Tabela 8. Propriedades fotoelétricas dos dispositivos. Tabela adaptada da referência [97].

| CTB | ^a V _{on/off} (V) | ^b LE (cd/A) | | | | CIE (X,Y) |
|---------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------|
| | | LE _{max} | LE ₂₀ ^c | LE ₄₀ ^c | LE ₆₀ ^c | |
| XD-01 | 6.0/15.2 | 10 | 10 | 10 | - | (0.26,0.58) |
| XD-02 | 6.8/30.0 | 13 | 13 | 12 | 11 | (0.28,0.57) |
| XD-03 | 4.7/27.2 | 18 | 18 | 17 | 17 | (0.27,0.58) |
| α -NPD | 3.8/13.3 | 8 | 8 | 7 | 7 | (0.26,0.29) |

^aTorn on/off voltagem. ^bEficiência de corrente. ^cEficiência de corrente em mA/cm.

4.1.5. Conclusão

Em resumo, um novo conjunto de três compostos derivados 14-aril-14H-dibenzo[*a,j*]xanteno (XD) modificados com diferentes grupos funcionais foram investigados por meio de análise computacional e diferentes técnicas experimentais. As propriedades térmicas revelam que esses compostos XD são termicamente e quimicamente estáveis, com bons valores de T_g e T_d, o que seria útil para melhorar a estabilidade e eficiência dos dispositivos. Estes novos materiais apresentam uma barreira de baixa energia entre os seus níveis de HOMO e a função de trabalho ITO, indicando a sua utilização como CTB em OLEDs. Por outro lado, XDs também apresentam maiores níveis de energias LUMO, e como consequência se comportam como uma boa camada bloqueadora de elétrons (CBE). Além disso, investigou-se a influência dos XD como camada de transporte de buracos (CTB) sobre o desempenho de um OLED bicamada, comparando esses resultados com os dispositivos de referência fabricados com o material comercial α -NPD. Todos os dispositivos baseados em XD apresentaram uma eficiência de corrente mais elevada quando comparados com dispositivos de referência α -NPD. A mobilidade de buraco mais elevado na camada dos XD ofereceu um melhor equilíbrio de buracos e elétrons e, portanto, maior recombinação, resultando em eficiência aprimorada. Destaca-se que os compostos XD são fáceis de sintetizar e exibem todas as qualidades necessárias para materiais de transporte de buraco. Espera-se que essa nova classe de materiais seja empregada na fabricação de novos dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

Estes resultados foram publicados na revista *Journal of Physical Chemistry C* e podem ser consultados por meio da referência [97].

4.2. PARTE II: Fabricação e caracterização de OLEDs usando o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ como camada emissora de luz.

4.2.1. Concepção dos materiais e metodologia experimental

A síntese foi realizada adicionando gota a gota uma solução etanólica (20 mL) contendo $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (366 mg, 1 mmol) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmbpy) (184 mg, 1 mmol) a uma solução etanólica (10 mL) de 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa) (648 mg, 3 mmol) previamente desprotonada com solução aquosa de NaOH (3 mL, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A mistura foi agitada, sob refluxo ($70\text{ }^\circ\text{C}$) durante 12h. A solução resultante foi deixada em repouso e depois de uma semana, obteve-se os compostos. Um detalhamento da maior do processo de síntese pode ser encontrada na referência [108].

Para avaliar o desempenho do novo complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ como material emissor de luz, adotou-se uma estrutura OLED multi-camadas. A Figura 34 representa o diagrama rígido de energia para os dispositivos que empregaram o CuPc (*Copper Phthalocyanine II*) como camada de injeção de buracos, β -NPB (*N,N'*-bis(naphthalen-2-yl)-*N,N'*-bis(phenyl)-benzidine) como camada transportadora de buracos, $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ como camada eletroluminescente e transportadora de elétrons, BCP (*2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline*) como camada bloqueadora de buracos e o Alq₃ como camada de transporte de elétrons.

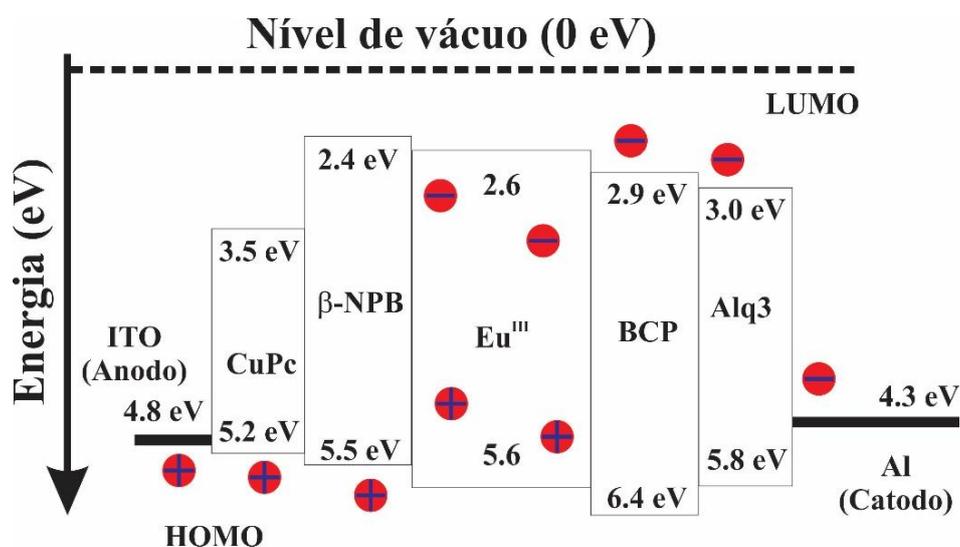


Figura 34. Diagrama rígido de energia para o dispositivo contendo o $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ como camada ativa. Figura adaptada da referência [108].

4.2.2. Propriedades optoeletrônicas e térmicas

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada na faixa de temperatura de 25-850 °C em atmosfera de inerte de nitrogênio (N₂). A Figura 35 ilustra as curvas de TGA, DTA e DTG obtidas para o composto Eu³⁺ β-dicetonato em estudo. O primeiro evento endotérmico (centrado em 183,5 °C) está provavelmente relacionado ao ponto de fusão do complexo. Este fato é confirmado pela ausência de qualquer inflexão nas curvas TGA e DTG, indicando que o composto não teve perda de massa, apenas mudou de estado físico, mas não sofreu alteração química. Após o ponto de fusão, a estabilidade do complexo é garantida até 225 °C, indicando a ausência de moléculas de água na sua estrutura. No entanto, acima dessa temperatura, ocorre a decomposição: a primeira perda de massa (entre 225 e 358 °C) de 59,6% corresponde à liberação de uma molécula *dmbpy*, sendo acompanhada de um evento endotérmico, centrado em 333,4 °C. A segunda perda de massa, observada de 402 a 540 °C e acompanhada por um passo endotérmico (centrado a 479,6 °C).

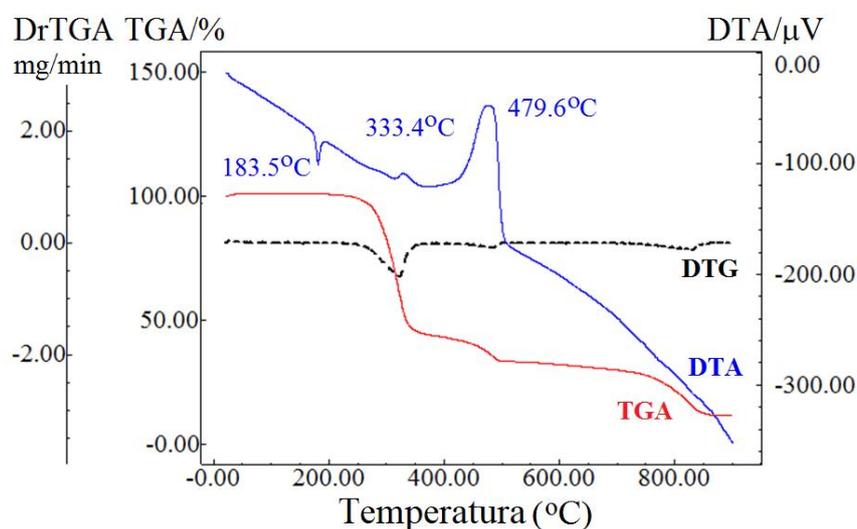


Figura 35. Curvas de TGA, DTG e DTA para o complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂]. Figura adaptada da referência [108].

Os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente do [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂] em solução de etanol e filme fino depositado termicamente são

mostrados na Figura 36. Nos espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$, podem-se observar as bandas características devido às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$), com as seguintes linhas espectrais em 574 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 592 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 652 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 701 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$). Pode-se concluir, assim, que houve uma grande eficiência na transferência de energia por parte dos ligantes para íon metálico (Eu^{3+}). Comparando os espectros de PL em solução e filme evaporado termicamente, os valores das bandas de emissão de espectros PL não apresentam alterações significativas, indicando que a deposição térmica não produziu modificações estruturais no íon Eu^{3+} . Na PL para o filme depositado termicamente foi possível observar uma transição extra, entorno de 540 nm, identificada como sendo a $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

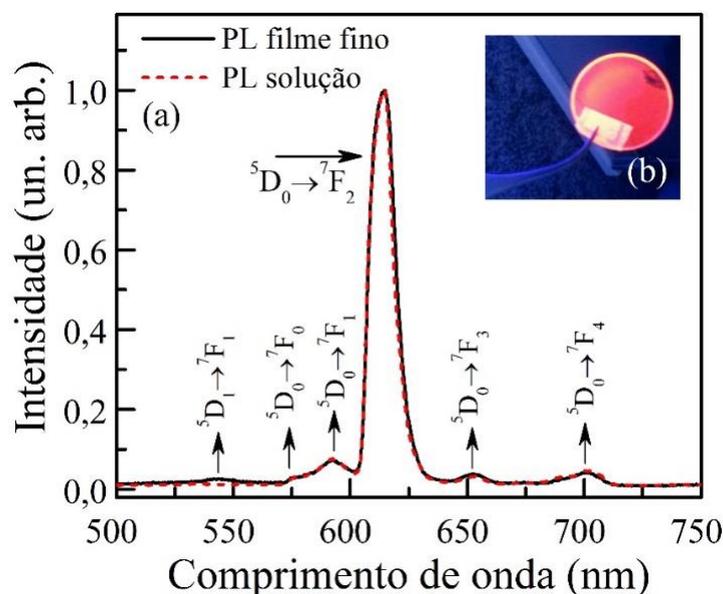


Figura 36. Espectros de PL à temperatura ambiente para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ em solução de etanol ($1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) e filme fino depositado termicamente (50 nm). A fonte de excitação da PL foi uma linha de laser de 365 nm. Figura adaptada da referência [108].

Na Figura 37a são apresentados os espectros de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ em solução de etanol e filme fino depositado termicamente. Na Figura 37b determina-se a energia do gap óptico (E_g) seguindo o procedimento relatado por Morita e colaboradores [84] conforme detalhado na seção 2.3.3. Os valores obtidos para E_g foram 2,97 e 2,91 eV para o filme fino e solução, respectivamente. Essa pequena

diferença na E_g está relacionada com o solvente, pois dependendo do solvente utilizado a E_g pode sofrer uma alteração de até 0,1 eV [109].

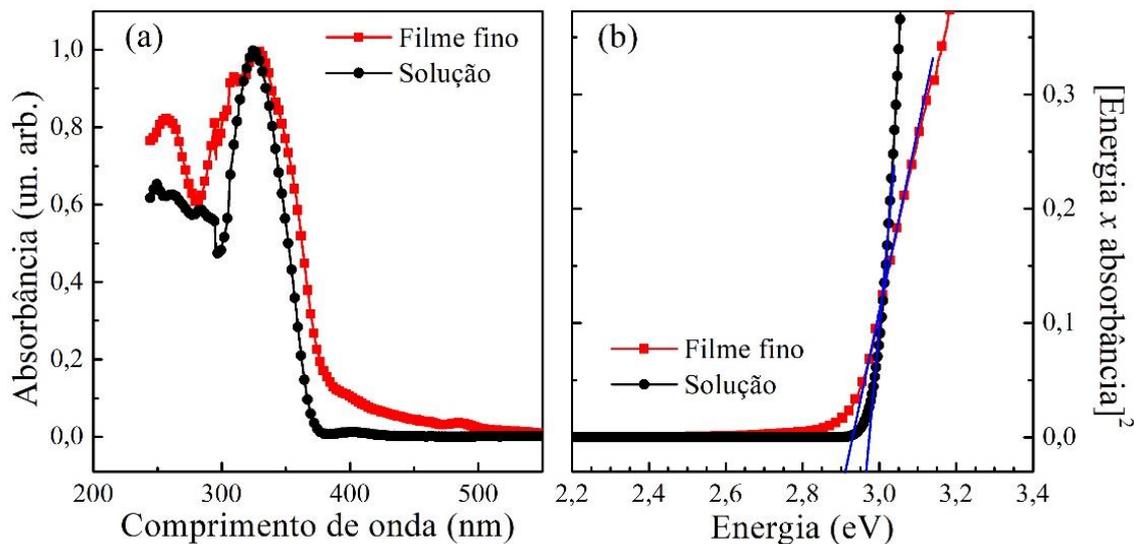


Figura 37. (a) Espectros de absorção à temperatura ambiente para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$. (b) Determinação da E_g . Figura adaptada da referência [108].

As propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ foram investigadas por meio da técnica de voltametria cíclica (CV). Para avaliar a resposta eletroquímica do complexo, foi realizada uma deposição térmica do complexo, formando um filme fino de 50 nm na superfície do eletrodo de trabalho. Na Figura 38, apresentam-se os voltamogramas para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$, em que todas as curvas exibiram o mesmo perfil, ou seja, não houve alteração nos potenciais de oxidação e redução. O potencial de oxidação foi determinado a 1,16 V, o que leva a um HOMO igual a -5,56 eV conforme teoria já detalhada anteriormente na seção 2.3.3. O nível de energia LUMO do composto foi determinado a -2,64 eV, calculado pela subtração da E_g pelo o valor do HOMO. As medições foram realizadas em eletrólito de suporte KCl 0,1 mol.L⁻¹, com uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ e cinco ciclos.

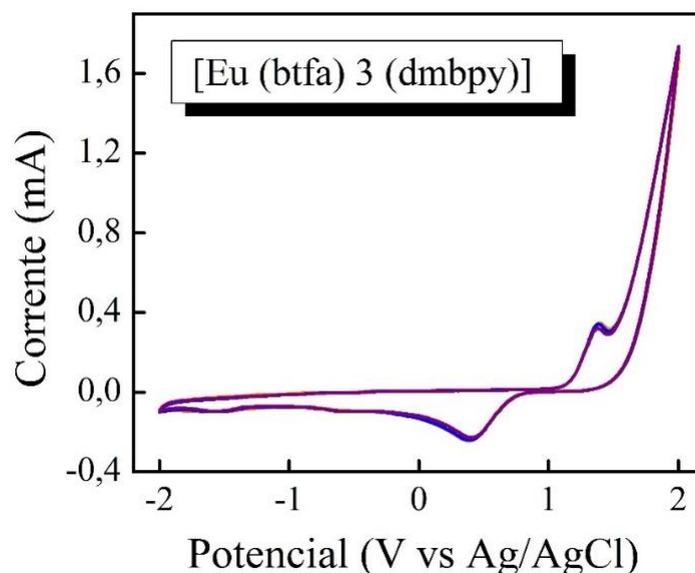


Figura 38. Voltamogramas obtidos para o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$. Figura adaptada da referência [108].

4.2.3. Desempenho dos Dispositivos

As camadas orgânicas foram depositadas por meio de evaporação térmica em um sistema alto vácuo ($\sim 3 \times 10^{-4}$ Pa), com uma taxa de deposição de aproximadamente 1,0 Å/s. O cátodo de Alumínio (Al) foi depositado a uma taxa de deposição de $\sim 2,0$ Å/s. Os dispositivos fabricados tiveram uma área ativa de aproximadamente 6 mm² e foram operados em tensão de polarização direta, ou seja, com óxido de índio e estanho (ITO) como elétrodo positivo e Al como elétrodo negativo. Assim, foram preparados dois OLEDs diferentes com as seguintes arquiteturas:

Dispositivo I: ITO/CuPc(10 nm)/ β -NPB(40 nm)/ $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ (40 nm)/BCP(20 nm)/Alq₃(10 nm)/Al(120 nm)

Device II: ITO/CuPc(10 nm)/ β -NPB(40 nm)/ $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ (40 nm)/BCP(20 nm)/Alq₃(25 nm)/Al(120 nm)

A Figura 39 exibe o espectro de eletroluminescência (EL) dos **Dispositivos I e II** medidos à temperatura ambiente. A Figura 39a mostra os espectros EL do **Dispositivo II** em função da tensão de polarização aplicada. Neste caso, pode-se observar que o perfil da EL foi independente da tensão aplicada, e o mesmo comportamento foi encontrado

para o **Dispositivo I**. Na Figura 39b mostra-se uma imagem do **Dispositivo II** em funcionamento com uma tensão de polarização de 28 V. Para comparação, os espectros foram normalizados em relação à emissão principal ($\lambda = 613$ nm), como pode ser visualizado na Figura 39c.

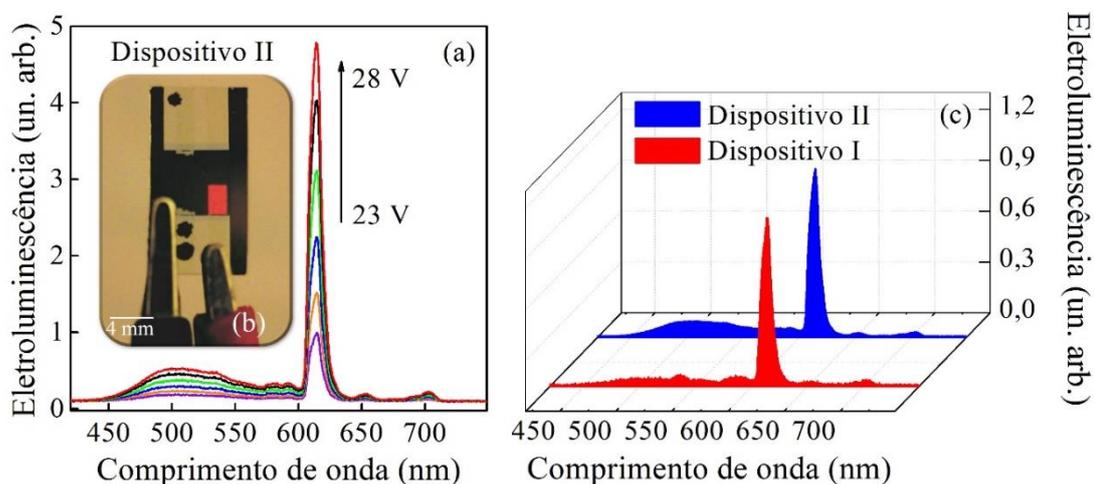


Figura 39. (a) Espectro EL a temperatura ambiente do **Dispositivo II**. (b) imagem do **Dispositivo II** sob uma tensão de polarização de 28V. (c) Espectro EL normalizado dos **Dispositivos I** (vermelho) e **II** (azul). Figura adaptada da referência [108].

Os espectros EL contêm cinco picos principais em 536, 589, 613, 651, 703 nm, correspondendo às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). O pico de emissão acentuado a 613 nm é devido à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Para os dois dispositivos fabricados com o complexo $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$, a emissão de EL não apresentou uma boa pureza de cor, como pode ser verificado pelo diagrama de cromaticidade CIE apresentado na Figura 40. Os espectros de emissão destes dispositivos são afetados pela presença de uma banda larga entorno de $\lambda = 525$ nm (banda verde) derivada do composto Alq_3 utilizado como CTE para estes OLEDs. Os valores das coordenadas CIE dos OLEDs são dispostos na Tabela 9. Para demonstrar a banda característica do Alq_3 nessa região, podemos, por exemplo, usar um espectro EL dos dispositivos apresentados anteriormente nos resultados da Parte I dessa tese.

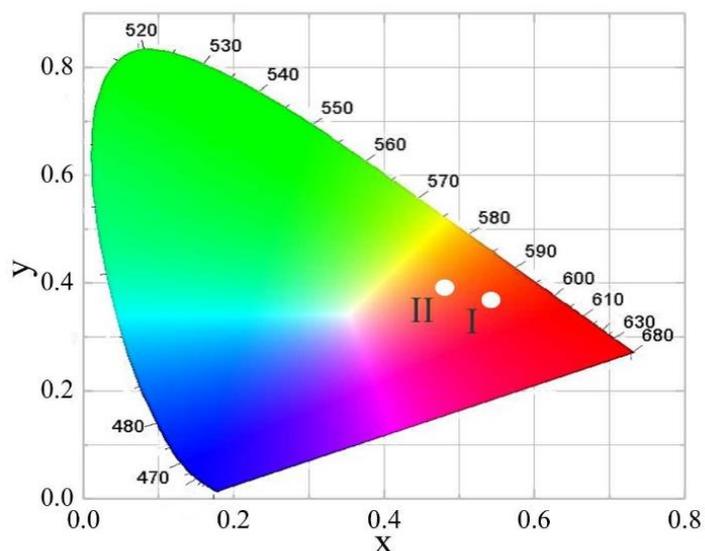


Figura 40. Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

A fim de comparar quantitativamente as características dos **Dispositivos I e II** dessa parte, foi analisado o comportamento da luminância (Figura 41a) e eficiência de corrente (Figura 41b). A Figura 41a mostra o gráfico de luminância por densidade de corrente para os OLEDs fabricados. Para uma densidade de corrente de $5,0 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$, as luminâncias foram de 49 cd m^{-2} para o **Dispositivo I** e 193 cd m^{-2} para o **Dispositivo II**. Com estes resultados pode-se verificar que o **Dispositivo II** apresentou uma luminância aproximadamente quatro vezes maior quando comparada com a luminância do **Dispositivo I**. O fato de o **Dispositivo II** ter uma melhor luminância pode estar relacionado com uma maior eficiência no transporte e injeção de elétrons e também da contribuição da banda do Alq₃. A luminância máxima (L_{max}) para cada dispositivo é mostrada na Tabela 9.

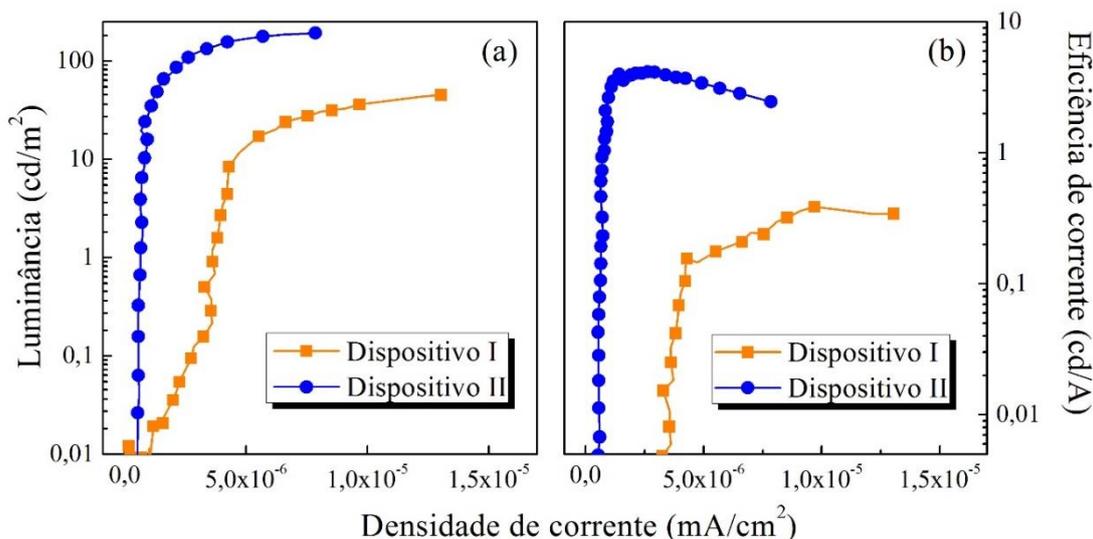


Figura 41. Desempenho dos dispositivos com base no complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)]. (a) Curvas de luminância por densidade de corrente e (b) curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente. Figura adaptada da referência [108].

A Figura 41b exibe a curva de eficiência de corrente por densidade de corrente dos dispositivos. Sob a mesma densidade de corrente ($5 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$), os **Dispositivos I e II** apresentaram as seguintes eficiências de corrente: $0,18 \text{ cd A}^{-1}$ e $3,4 \text{ cd A}^{-1}$, respectivamente. O **Dispositivo II** apresentou um melhor desempenho que o **Dispositivo I** e mais uma vez este comportamento é provavelmente devido à maior eficiência do transportador de elétrons devido ao aumento da camada do Alq₃. As tensões de funcionamento a uma luminância constante de 1 cd m^{-2} foram de 18 V e $17,2 \text{ V}$ para o **Dispositivo I** e **II**, respectivamente. A eficiência de corrente máxima (η) para cada dispositivo é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9. Desempenho dos OLEDs com base no complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)]. Tabela adaptada da referência [108].

| Dispositivo | ^a V _{on} | ^b L _{max} (cd/m ²) | ^c η _{max} (cd/A) | ^d CIE (X,Y) |
|-------------|------------------------------|--|--------------------------------------|------------------------|
| I | 18,0 | 49 | 0,39 | (0,54;0,36) |
| II | 17,2 | 193 | 3,90 | (0,48;0,39) |

^aTensão de funcionamento (V_{on}) a 1 cd/m^2 . ^bLuminância. ^cEficiência de corrente. ^dCoordenadas CIE.

4.2.4. Conclusão

Neste trabalho, foi sintetizado um novo complexo Eu^{3+} β -dicetonato $[\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{dmbpy})_2]$ utilizando o *btfa* (4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona) e *dmbpy* (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) como ligantes. Este composto foi caracterizado e suas propriedades térmicas e fotofísicas foram estudadas. De acordo com o estudo de fotoluminescência, o complexo apresentou todas as transições características devido a excitação, o que sugere que a transferência de energia intramolecular ligante-metal é eficiente. Além disso, apresentamos os resultados dos OLEDs baseados neste novo complexo β -dicetonato de Eu^{3+} . Foram estudadas duas configurações de diferentes dispositivos (**Dispositivos I e II**) e, embora os OLEDs tenham mostrado uma banda larga devido à contribuição do Alq_3 , demonstrou-se a fabricação de um OLED eficiente, com o **Dispositivo II** exibindo uma eficiência de corrente máxima de $3,9 \text{ cd A}^{-1}$ e uma luminância máxima de 193 cd m^{-2} .

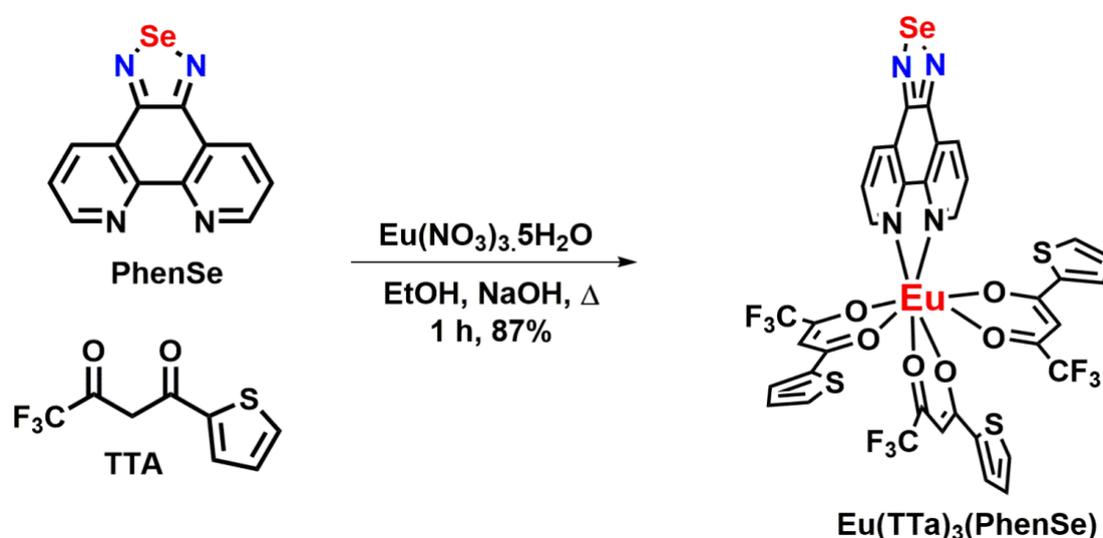
Estes resultados foram publicados na revista *Inorganica Chimica Acta* e podem ser consultados por meio da referência [108].

4.3. Fabricação e Caracterização de OLEDs usando o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ como camada emissora de luz.

4.3.1. Concepção dos materiais e métodos experimentais

O ligante [1,2,5]selenodiazolo[3,4-f][1,10]fenantrolina foi preparado utilizando uma metodologia simples e eficiente, descrita na referência [110]. A obtenção do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ (Esquema 2) foi realizada adicionando-se o ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina, um equivalente, a uma solução etanólica contendo três equivalentes de tenoiltrifluoracetona (TTA). Em uma etapa posterior, adicionou-se, gota-agota, uma solução de nitrato de európio pentaidratado, fornecendo o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ na forma de um sólido [110]. Todo o processo da síntese e principais cara caracterizações desse complexo pode ser verificada na Tese do Hugo de Campos Braga [110] sob a orientação do prof. professor Dr. Hugo Gallardo do Departamento de Química da Universidade Federa de Santa Catarina.

Esquema 2. Resumo da síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$. Esquema retirado da referência [110].



Para investigar o comportamento do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ como material emissor de luz, adotou-se uma estrutura OLED multi-camadas. A Figura 42

representa o diagrama rígido de energia para os dispositivos empregando-se o CuPc como camada de injeção de buracos, β -NPB como camada transportadora de buracos, $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ como camada eletroluminescente e transportadora de elétrons, BCP como camada bloqueadora de buracos e Alq₃ como camada de transporte de elétrons.

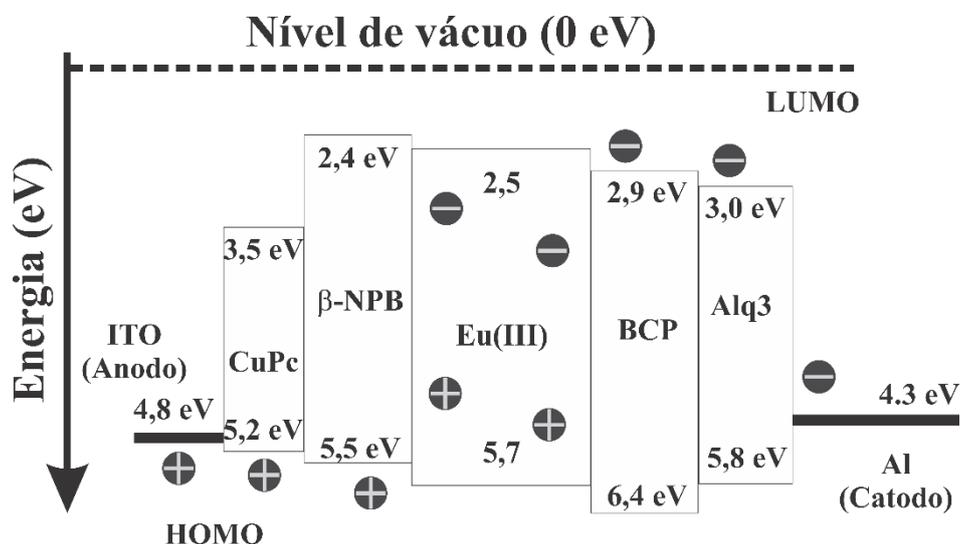


Figura 42. Diagrama rígido de energia para o dispositivo contendo o $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ como camada ativa.

4.3.2. Propriedades optoeletrônicas

A Figura 43 exibe os espectros normalizados de fotoluminescência (PL) do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ em solução de clorofórmio e filme fino depositado termicamente. Nos espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ pode-se observar as bandas características devido às transições do estado excitado $^5\text{D}_0$ para os estados $^7\text{F}_j$ ($J = 0-4$), com as seguintes linhas espectrais em 577 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 591 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 614 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 652 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 701 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) nm. Pode-se concluir, assim, que houve uma grande eficiência na transferência de energia por parte dos ligantes para íon metálico (Eu^{3+}). Na PL em solução foi possível observar uma transição extra, entorno de 536 nm, identificada como sendo a $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Comparando os espectros de PL em solução e filme evaporado termicamente, os valores das bandas de emissão de espectros PL não apresentam alterações significativas, indicando que a deposição térmica não produziu modificações estruturais no íon Eu^{3+} .

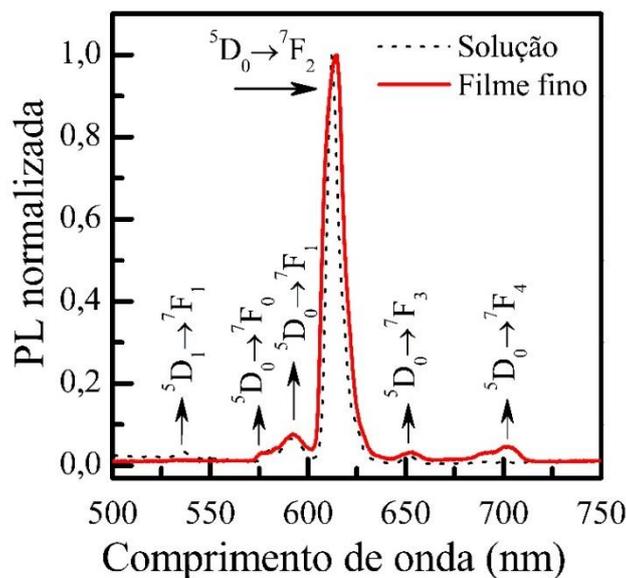


Figura 43. Espectros de PL à temperatura ambiente para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ em clorofórmio ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e filme fino depositado termicamente (50 nm). A fonte de excitação da PL foi uma linha de laser de 365 nm (filme fino) e 350 nm (solução).

A Figura 44a exibe os espectros de absorção do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ em solução de clorofórmio e filme fino depositado termicamente. Como pode-se observar, não há mudança significativa entre o espectro de absorção em solução e filme fino depositado termicamente, a menos por um deslocamento para o vermelho que é ocasionado pelo solvente. A medida de absorção foi utilizada para determinar energia do gap óptico (E_g), em que utiliza-se o procedimento relatado por Morita e colaboradores [84] (descrito na seção 2.3.3), como pode ser visto na Figura 44b. Os valores obtidos para E_g foram 3,20 e 3,27 eV para o filme fino e solução, respectivamente. Essa pequena diferença na E_g está relacionada com o solvente, pois dependendo do solvente utilizado a E_g pode sofrer uma alteração de até 0,1 eV [109].

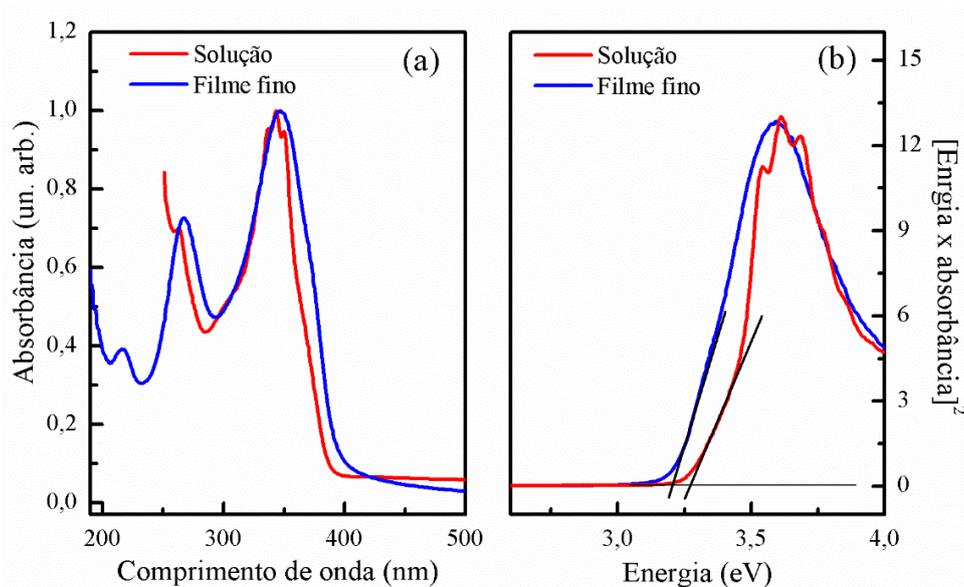


Figura 44. (a) Espectros de absorção à temperatura ambiente para o complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)] em solução de clorofórmio ($1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e filme fino depositado termicamente (50 nm). (b) Determinação da E_g do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)].

As propriedades eletroquímicas do complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)] foram investigadas por meio da técnica de voltametria cíclica (CV). Para avaliar a resposta eletroquímica do complexo, foi realizada uma deposição térmica do [Eu(TTA)₃(PhenSe)], formando um filme fino de 50 nm na superfície do eletrodo de trabalho. A Figura 45 exibe o voltamograma para o complexo de [Eu(TTA)₃(PhenSe)], em que todas as curvas exibiram o mesmo perfil, ou seja, não houve alteração nos potenciais de oxidação e redução durante as medidas. O potencial de oxidação foi determinado a 1,30 V, o que leva a um HOMO igual a -5,70 eV. O nível de energia LUMO do composto foi determinado a -2,5 eV, calculado pela subtração da E_g pelo o valor do HOMO. As medições foram realizadas em eletrólito de suporte KCl 0,1 mol L⁻¹, com uma taxa de varredura de 100 mV s⁻¹ com uma repetição de 10 ciclos.

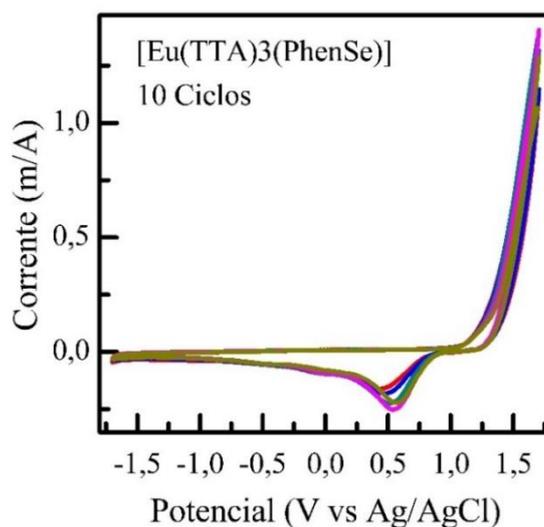


Figura 45. Voltamograma do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ depositado termicamente sobre elétrodo de carbono vítreo formando um filme fino de 50 nm.

4.3.3. Desempenho dos dispositivos

Para a fabricação dos dispositivos utilizou-se uma heterojunção entre cinco materiais orgânicos com a seguinte arquitetura: ITO/CuPc/ β -NPB/ $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ /BCP/Alq₃/Al. As camadas orgânicas foram depositadas por meio de evaporação térmica em um sistema alto vácuo ($\sim 4 \times 10^{-4}$ Pa), com uma taxa de deposição de aproximadamente 1,0 Å/s. O cátodo foi depositado por deposição térmica de alumínio (Al) a uma taxa de deposição de $\sim 2,0$ Å/s. Os dispositivos fabricados tiveram uma área ativa de aproximadamente 5 mm² e foram operados em tensão de polarização direta, ou seja, com óxido de índio e estanho (ITO) como elétrodo de ânodo e Al como elétrodo de cátodo. Dessa maneira, foram preparados quatro OLEDs com as seguintes arquiteturas:

Dispositivo I - ITO/CuPc(15 nm)/ β -NPB(20 nm)/EML (15 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo II - ITO/CuPc(15 nm)/ β -NPB(20 nm)/EML (30 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo III - ITO/CuPc(15 nm)/ β -NPB(20 nm)/EML (45 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al(120 nm)

Dispositivo IV - ITO/CuPc(15 nm)/ β -NPB(20 nm)/EML (60 nm)/BCP(10 nm)/Alq₃(15 nm)/Al(120 nm)

A Figura 46a exibe o espectro de EL representativo do **Dispositivo III** medido à temperatura ambiente, em que foi aplicada uma tensão de polarização de 0 a 34 V. Para todos os dispositivos, o espectro de EL é independente da tensão aplicada. Os espectros EL exibem as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) do íon Eu^{3+} . No entanto, foi observado um alargamento na entre 550 a 680 nm que não é característico das transições do íon Eu^{3+} . Esse alargamento sugere a formação de exciplex na interface $\text{Eu}^{3+}/\text{BCP}$ ou uma transferência de energia ineficiente do ligante para o íon lantanídeo trivalente, permitindo a emissão de eletroluminescência do ligante, conforme já observada em outros complexos de Eu^{3+} [111–114]. Na Figura 46b mostra-se uma imagem do dispositivo em funcionamento.

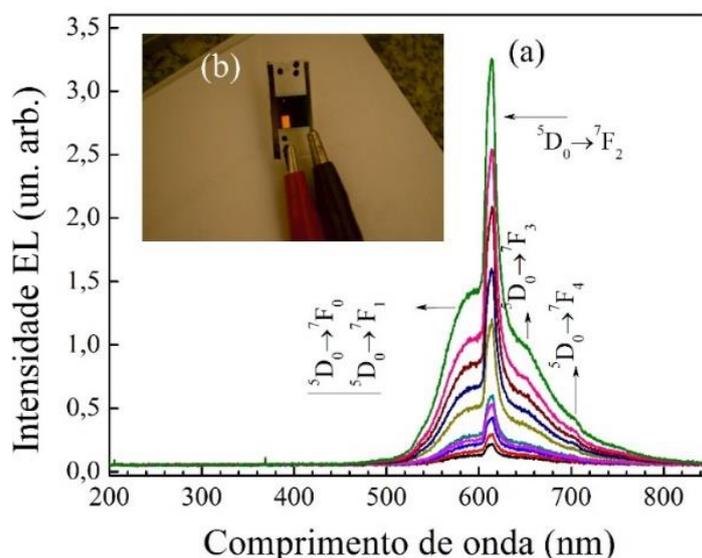


Figura 46. (a) Espectro de EL em função da tensão de polarização aplicada (de 25 a 34V). (b) imagem do dispositivo com área ativa de 5 mm^2 .

A EL de banda larga devido a formação de exciplex pode ser representada por um mecanismo de quatro passos: (1) Formação de um exciplex na interface $\text{Eu}^{3+}/\text{BCP}$, Figura 47 (a). A elipse rosa na Figura 47 (a) representa a formação de um exciplex entre o LUMO do BCP e o HOMO do complexo Eu^{3+} . Na Figura 47 (b) o passo (2) representa a transferência de energia Exciplex-Tripleto (ExTET) entre dois estados excitados, [115, 116]. Os níveis de energia do exciplex de singleto (S_E) e exciplex de tripleto (T_E) são conhecidos por estarem próximos uns dos outros ($S_E \approx T_E$) [116]. Isso significa que as energias S_E e T_E podem ser transferidas diretamente para o nível de energia T_1 do complexo de Európio. Caso haja éxciton no nível T_1 , haverá um alinhamento do nível de

energia do éxciton proveniente do exciplex com o éxciton já existente em T_1 [116]. Um par de éxciton em T_1 pode se aniquilar produzindo um éxciton no estado singlete (S_1 ou S_0) via aniquilação tripleto-triplete (TTA) [117], conforme representado pela seta em azul na Figura 47 (b), passo (3). Por fim, o passo (4) representa a emissão do éxciton de singlete ($S_1 \rightarrow S_0$) (seta vermelha na Figura 47 (b)). Essa emissão proveniente da TTA resulta em uma fluorescência retardada [118] devido ao maior tempo envolvido nas transições desses quatro passos.

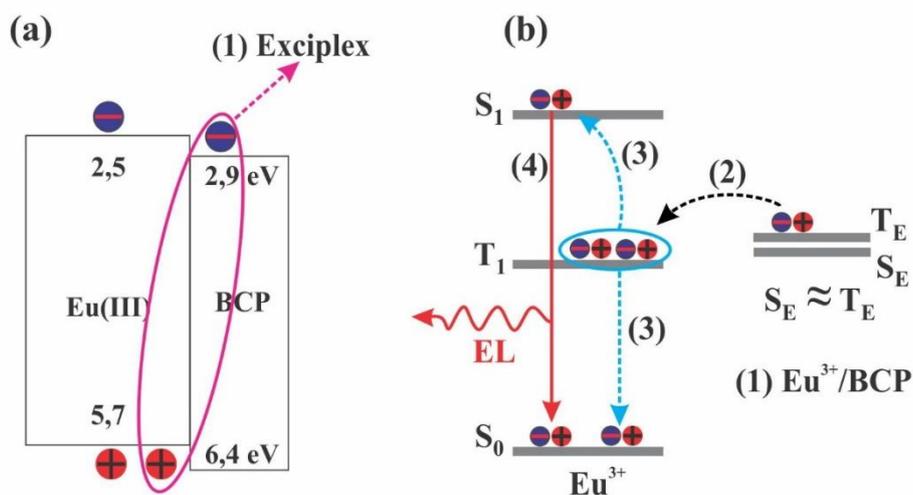


Figura 47. (a) Diagrama rígido de energia com a representação da formação de exciplex na interface $\text{Eu}^{3+}/\text{BCP}$. (b) Esquema dos processos de transferência de energia devido a formação de exciplex.

Porém, para realizar uma análise completa da formação de exciplex na interface $\text{Eu}^{3+}/\text{BCP}$, torna-se necessário realizar um estudo sistemático sobre os níveis de energia de singlete e tripleto dos ligantes utilizados e do complexo formado, pois apenas com esses valores pode-se obter alguma informação sobre as possíveis transferências de energias devido a formação de exciplex nessa interface. Ao saber os níveis de energia de singlete e tripleto dos materiais, uma outra pesquisa a ser realizada seria a troca do BCP por outro transportador de elétrons com o nível de tripleto diferente do BCP. Outra abordagem possível para eliminar a formação de exciplex e o aniquilamento tripleto-triplete muito utilizada na literatura, que é a codeposição de uma pequena quantidade do complexo de Európio numa matriz condutora, como por exemplo CBP (*4,4'-Bis(carbazol-9-yl)-biphenyl*). Essa dopagem, faz com que os centros ativos dos íons de Eu^{3+} fiquem suficientemente afastados uns dos outros para

diminuir/eliminar essa interação [119]. No entanto, infelizmente em nosso laboratório ainda não é possível realizar codeposição e este estudo não pôde ser realizado neste trabalho. No entanto, será possível realizarmos essa etapa a partir do segundo semestre de 2018, quando o sistema de deposição de filmes finos e dispositivos do nosso grupo passará por uma modernização e serão adicionadas novas funcionalidades.

Em outros complexos de európio que utilizaram a fenantrolina (Phen) como ligante, os resultados do espectro de eletroluminescência apresentaram um alargamento entre 400 e 700 nm, conforme pode ser visualizado na Figura 48. Os espectros de eletroluminescência apresentados na Figura 48 (a) [120] e (b) [121] foram para os dispositivos fabricados com as seguintes arquiteturas: (a) ITO/PVK/Eu(TTA)₃(2NH₂-Phen)/Al e (b) ITO/NPB/CBP:Eu(TCPD)₃(Phen)(2.5 wt%)/BCP/Mg:Ag. Em ambos os trabalhos esse alargamento não foi elucidado.

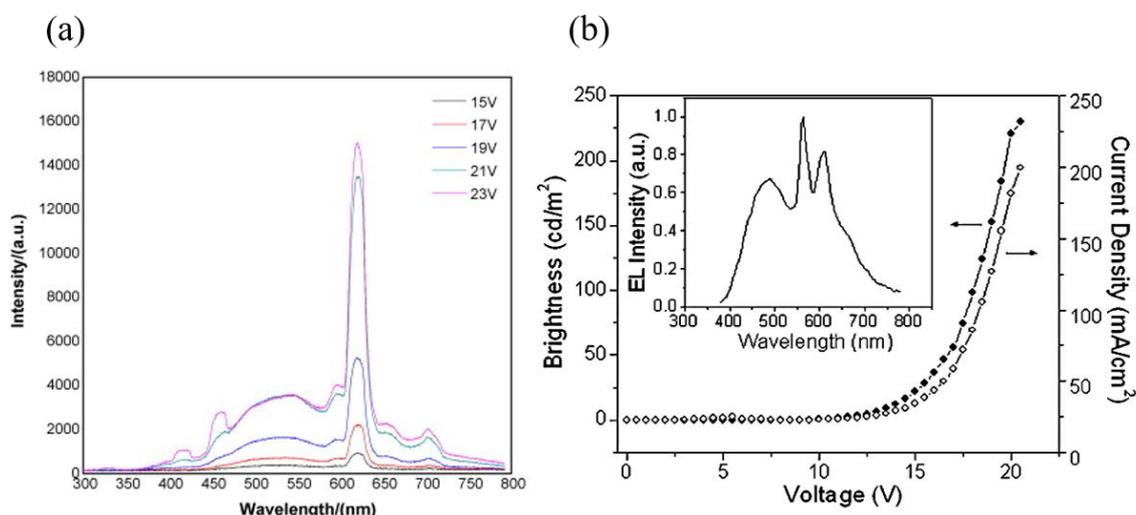


Figura 48. Espectro de EL para dispositivos contendo outros complexos de Eu^{3+} utilizando-se o ligante Phen.

Em estudos contendo complexo de Európio e Gadolínio, Reyes e colaboradores [122] demonstraram que a emissão do ligante TTA apresenta uma banda larga de 477-689 nm, centrada em 564 nm. Essas comparações com outros trabalhos, em que apresentamos a emissão EL contendo Phen e TTA, mostram a dificuldade de elucidar uma emissão EL que não seja característica das transições do íon Eu^{3+} . Pois em ambos os trabalhos contendo a Phen e TTA nos deixam em dúvida se a nossa emissão de banda larga é proveniente da PhenSe ou TTA.

O mecanismo de eletroluminescência que acontece nos dispositivos pode ser explicado da seguinte forma: O ligante ao absorve a energia proveniente dos éxcitons, saltam do seu estado singlete fundamental (S_0) para o estado singlete excitado (S_1). Estando no estado S_1 , a dissipação dessa energia absorvida pode ocorrer de duas formas: (i) pode ocorrer uma transição radiativa do estado excitado S_1 para o estado fundamental (S_0), ou seja, ($S_1 \rightarrow S_0$), produzindo assim a fluorescência do ligante; (ii) um decaimento não-radiativo, por meio de relaxação cruzada, chamada de cruzamento intersistema, do estado S_1 para o estado tripleto T_1 do ligante, ou seja, ($S_1 \rightarrow T_1$). Estando em T_1 , a dissipação de energia pode ocorrer de duas formas: (iii) um decaimento radiativo entre o estado tripleto e o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) do ligante, denominado a eletrofosforescência molecular; (iv) a transferência de energia do estado T_1 do ligante para o íon Eu^{3+} e, então para o seu estado fundamental, produzindo as linhas finas características do Eu^{3+} .

Na Figura 49 apresenta-se o espectro EL para os quatro dispositivos fabricados para o complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$ com as diferentes espessuras da camada emissora. Os espectros de EL exibem as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 2,3,4$), correspondentes aos picos, 614, 653 e 702 nm, respectivamente. Porém, pode-se observar uma banda larga centrada entre 580 e nm que dificulta o aparecimento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0,1$). Esse alargamento justificado anteriormente, contribui negativamente para a emissão de cor dos dispositivos, resultando em uma emissão de luz vermelho-laranja, como pode ser verificado nas coordenadas CIE, inserida na Figura 50.

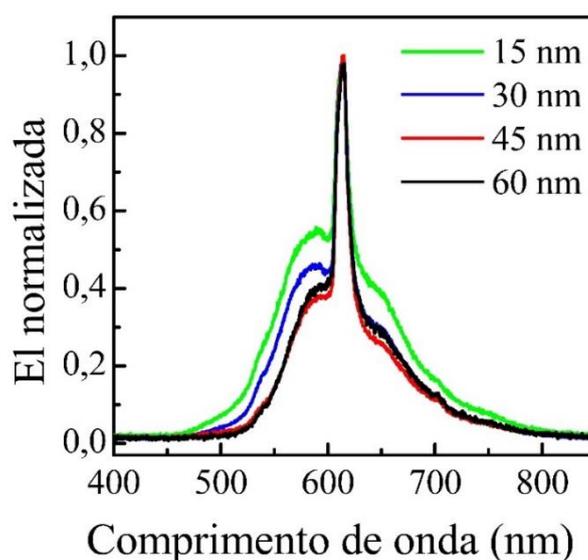


Figura 49. Espectros de EL normalizados dos Dispositivos I (15 nm), II (30 nm), III (45 nm) e IV (60 nm).

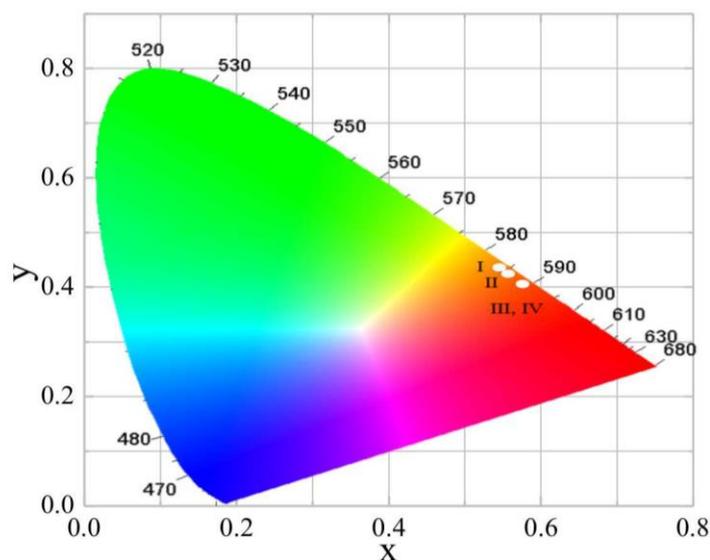


Figura 50. Diagrama CIE para os Dispositivos I, II, III e IV.

Para comparar qualitativamente as características dos quatro dispositivos, apresenta-se o gráfico da luminância por densidade de corrente (Figura 51a) e o gráfico da eficiência de corrente por densidade de corrente (Figura 51b). Para uma densidade de corrente fixa em $1,0 \times 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$, as luminâncias foram de 14, 170, 340 e 273 cd m^{-2} para os **Dispositivo I, II, III e IV**, respectivamente. Esses resultados informam que o **Dispositivo III** apresentou uma luminância aproximadamente vinte e duas vezes maior quando comparado com a luminância do **Dispositivo I**. O fato de o **Dispositivo III** apresentar uma melhor luminância que os demais **Dispositivos** pode estar relacionado com uma recombinação de cargas mais eficiente devido a espessura da camada ativa. Mantendo a mesma densidade de corrente fixa ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$), os **Dispositivos I, II, III e IV** apresentaram as seguintes eficiências de corrente 0,2, 2,1, 2,5 e $3,1 \text{ cd A}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados evidenciam que as características dos dispositivos de III e IV são melhores do que os dispositivos I e II, indicando que nesta arquitetura em particular, o Dispositivo III com a espessura de 45 nm para a camada ativa acarreta em uma recombinação de cargas mais eficiente. Os valores máximos de luminância e eficiência de corrente estão dispostos na Tabela 10. Em contrapartida, a tensão de funcionamento de um OLED aumenta com a espessura da camada eletroluminescente e, portanto, a faixa de voltagem operacional dos **Dispositivos III e IV** foram mais elevadas em comparação aos **Dispositivos I e II**, esses valores podem ser

verificados na Tabela 10. Vale ressaltar que a arquitetura e espessura dos OLEDs não foram otimizadas.

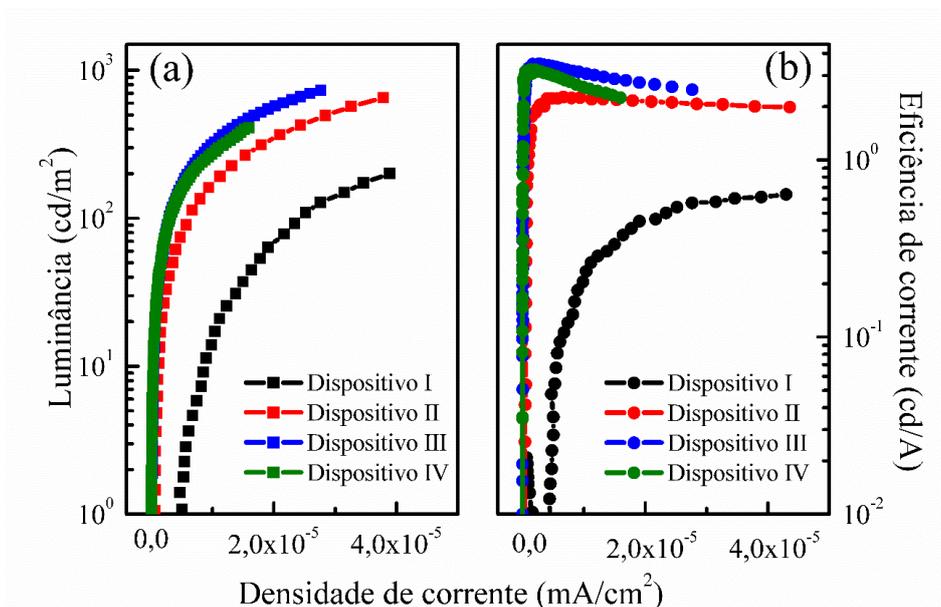


Figura 51. Desempenho dos dispositivos com base no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$. (a) Curvas de luminância por densidade de corrente e (b) curvas de eficiência de corrente por densidade de corrente.

Tabela 10. Desempenho dos OLEDs com base no complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{PhenSe})]$.

| Dispositivo | ^a CEL | ^b $V_{\text{on/off}}$ (V) | ^c L_{max} (cd/m ²) | ^d η (cd/A) | CIE (X,Y) |
|-------------|------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|-------------|
| I | 15 | 5,1/14 | 201 | 0,75 | (0,53;0,54) |
| II | 30 | 7,9/19 | 654 | 2,45 | (0,54;0,44) |
| III | 45 | 9,5/34 | 737 | 3,77 | (0,56;0,42) |
| IV | 60 | 13,3/34 | 384 | 3,20 | (0,56;0,42) |

^a Camada eletroluminescente em nanômetros. ^bTensão de operação *on/off* (ligado/desligado). ^cLuminância máxima. ^dEficiência de corrente máxima.

4.3.4. Conclusão

Nessa seção foi demonstrada a aplicação de um novo complexo [Eu (TTA)₃(PhenSe)] em OLEDs. Esse novo complexo apresentou as transições características do Eu³⁺ em solução e em filme fino evaporado termicamente. No entanto, as eletroluminescências dos dispositivos apresentaram uma banda larga centrada em 580 nm, dificultando assim o aparecimento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0,1$). Esse alargamento pode ser justificado pela formação de exciplex juntamente com a sua transferência de energia para o complexo ou eletroluminescência por ligante (PhenSe e/ou TTA), indicando uma transferência de energia de baixa eficiência do ligante para o íon central Eu³⁺. Os OLEDs apresentaram uma emissão de luz laranja-vermelha. O melhor resultado foi para o Dispositivo III que apresentou uma luminância de 737 cd m⁻² e uma eficiência de corrente de 3,77 cd A⁻¹. Esse complexo possui potenciais aplicações como material molecular conversor de luz para fabricar novos tipos de OLEDs. No entanto, para eliminar a emissão de banda larga dos dispositivos e obter uma emissão no vermelho puro, recomenda-se uma codeposição entre o complexo e uma matriz, visto que a eficiência de transferência de energia a partir do ligante para o íon central do Eu³⁺ não foi eficiente.

Estes resultados foram aceitos para serem publicados na revista *Inorganica Chimica Acta*.

4.4. Considerações finais e perspectivas futuras

Devido às discussões e conclusões já terem sido realizadas no decorrer dos resultados apresentados, nessa seção serão apresentadas algumas considerações e perspectivas futuras dessa pesquisa.

A pesquisa desenvolvida nesta tese está inserida na esfera da pesquisa das propriedades de materiais orgânicos com aplicações em dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs). No decorrer das pesquisas realizadas nos diversos projetos, foram fabricados e caracterizados OLEDs buscando o desenvolvimento de modelos teóricos e experimentais para compreender seus mecanismos de funcionamento e limites operacionais.

Para a fabricação dos dispositivos foram aprendidas e empregadas técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva e *spin-coating*. Para a caracterização dos compostos orgânicos e dos filmes finos, aplicou-se técnicas como análises térmicas, perfilometria, medidas de absorção, voltametria cíclica e fotoluminescência com o objetivo de caracterizar e analisar os diversos compostos estudados para compreender os mecanismos de funcionamentos dos dispositivos.

Especificamente, neste trabalho foram fabricados e caracterizados OLEDs baseados em moléculas derivadas de xanteno como CTB e complexos de európio com camada emissora de luz. É indispensável mencionar que a elaboração de tais materiais requer métodos e estratégias de síntese, como base para o processamento de materiais para aplicações fotônicas. Desta forma, não seria possível o desenvolvimento desse trabalho não fosse a profícua colaboração com os vários grupos de Química, responsáveis pelo surgimento recente de novas estruturas, cujas mudanças numa escala molecular ou nanométrica influenciam diretamente nas características macrométricas do dispositivo, de modo a responder a requerimentos específicos para uma variedade de aplicações usadas em optoeletrônica.

Com relação os derivados de xanteno, foi mostrado que estes materiais exibem boas temperaturas de transição vítreas (T_g), mas que podem ainda ser melhorados, em especial para composto XD-01. Os resultados da voltametria cíclica e absorção mostraram que os XD possuem os níveis de HOMO e LUMO similares aos do material comercial α -NPD. Destaca-se que os níveis de LUMO dos XD são mais elevados que o α -NPD. Tendo-se um nível de LUMO mais elevado, o bloqueio de elétrons na CTB é maior quando os elétrons são injetados na camada emissora. Assim, a recombinação na

camada CTB pode ser evitada garantindo um maior equilíbrio de carga dentro da camada ativa. Demonstrou-se por dois métodos, experimental e computacional, que a mobilidade de buraco dos XD é mais elevada do que o α -NPD. Todos os dispositivos fabricados em que se utilizou os XD como CTB apresentaram uma eficiência de corrente mais elevada quando comparados com dispositivos contendo o material comercial α -NPD. Esses resultados mostram que os derivados de xanteno são promissores candidatos a serem largamente utilizados na função de camada transportadora de buracos em OLEDs.

Como perspectiva futura nesta linha de pesquisa, temos outros derivados de xantenos sintetizados pelo grupo do prof. Luiz Carlos que ainda não foram estudados. Estes compostos, e outros que possam vir a ser sintetizados, serão tratados como prioridade pelo nosso grupo no futuro próximo, pois esses materiais possuem efetivamente uma potencial aplicação na eletrônica orgânica em especial na fabricação de OLEDs.

No que se refere aos complexos de európio, foi mostrado que o complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂] (PARTE: II) apresentou todas as transições características de fotoluminescências em solução e filme fino depositado termicamente, indicando que o complexo não sofreu degradação quando depositado termicamente. A aplicabilidade do novo complexo [Eu(btfa)₃(dmbpy)₂] na fabricação de OLEDs apresentou um dispositivo eficiente (**Dispositivo II**), exibindo uma máxima eficiência de corrente de 3,9 cd A⁻¹ e uma máxima luminância de 193 cd m⁻². Devido a contribuição do Alq₃ na eletroluminescência desse dispositivo não foi possível obter dispositivo com uma alta pureza de cor. O Complexo [Eu(TTA)₃(PhenSe)] (PARTE: III) exibiu em solução e em filme fino evaporado termicamente uma forte emissão de luz vermelha característica do Eu^(III). Os dispositivos apresentaram um alargamento entre 550 e 680 nm no espectro de eletroluminescência, que pode ser atribuído à eletroluminescência do ligante ou a formação de exciplex e transferência de energia entre as camadas do Eu³⁺/BCP. Esse resultado indica que a transferência de energia do ligante para o íon Eu³⁺ foi de baixa eficiência. Ainda assim, pode-se obter um dispositivo com uma luminância de 737 cd m⁻² e uma eficiência de corrente de 3,77 cd A⁻¹.

Mesmo observando canais de luminescência indesejados, foi constatada a potencialidade dos complexos de európio. Como perspectiva futura, sugerimos a continuidade da pesquisa em novos complexos, e novas estruturas explorando também a coordenação com outros íons terras-raras com o objetivo de melhorar a recombinação de carga na camada emissora, obter dispositivos com alta pureza de cor e, com isso,

intensificar a eficiência externa dos dispositivos. O processamento de novos complexos de Lantanídios com diferentes ligantes serão processados em colaboração com os Grupos de pesquisas dos professores Lippy Marquies (UERJ), Hugo Galardo (UFSC) e da professora Flávia Cavalieri (UFJF).

5. Produção

5.1.1. Artigos

1. **Martins, Jefferson S.**; Bartolomeu, Aloisio A.; Santos, Willian Henrique; da Silva Filho, Luiz Carlos; Oliveira, Eliezer Fernando; Lavarda, Francisco Carlos; Cuin, Alexandre; Legnani, Cristiano; Maciel, Indhira O.; Fragneaud, Benjamin; Quirino, Welber G. New Class of Organic Hole-Transporting Materials Based on Xanthene Derivatives for Organic Electronic Applications. *Journal of Physical Chemistry C.*, v.121, p.12999 - 13007, 2017.
2. Marques, Lippy F.; Santos, Hudson P.; D'Oliveira, Kaíque A.; Botezine, Naiara P.; Freitas, Maria Clara R.; Freire, Ricardo O.; Dutra, José Diodo L.; **Martins, Jefferson S.**; Legnani, Cristiano; Quirino, Welber G.; Machado, Flávia C. New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorganica Chimica Acta (Testo stampato)*. v.458, p.28-38, 2017.
3. Hugo Gallardo, Hugo C. Braga, Patricia Tuzimoto, Adailton Bortoluzzi, Cristian A.M. Salla, Ivan H. Bechtold, **Jefferson S. Martins**, Cristiano Legnani, Welber Gianini Quirino. Synthesis, structure and OLED application of a new europium(III) complex: {*tris*-(thenoyltrifluoroacetate)[1,2,5]selenadiazolo[3,4-*f*][1,10]phenanthroline}europium(III). *Inorganica Chimica Acta*. (Artigo aceito)
4. Salla, Cristian A.M.; Braga, Hugo C.; Heying, Renata S.; **Martins, Jefferson S.**; Quirino, Welber G.; Legnani, Cristiano; Souza, Bernardo; Bortoluzzi, Adailton J.; Gallardo, Hugo; Eccher, Juliana; Bechtold, Ivan H. Photocurrent response enhanced by spin-orbit coupling on ruthenium(II) complexes with heavy atom ligands. *Dyes and Pigments.*, v.140, p.346 - 353, 2017.
5. Toledo, Daniel A. M.; Roque, Natália R.; Teixeira, Lívia; Milán-Garcés, Eriz A.; Carneiro, Alan B.; Almeida, Mariana R.; Andrade, Gustavo F. S.; **Martins, Jefferson S.**; Pinho, Roberto R.; Freire Lima, Célio G.; Bozza, Patrícia T.; D'Avila, Heloisa; Melo, Rossana C. N. Lipid Body Organelles within the Parasite *Trypanosoma cruzi*: A Role for Intracellular Arachidonic Acid Metabolism. *Plos One.*, v.11, p.e0160433, 2016.
6. Amaral, Kátia B.; Silva, Thiago P.; Malta, Kássia K.; Carmo, Lívia A. S.; Dias, Felipe F.; Almeida, Mariana R.; Andrade, Gustavo F. S.; **Martins, Jefferson S.**; Pinho,

Roberto R.; Costa-Neto, Sócrates F.; Gentile, Rosana; Melo, Rossana C. N. Natural Schistosoma mansoni Infection in the Wild Reservoir Nectomys squamipes Leads to Excessive Lipid Droplet Accumulation in Hepatocytes in the Absence of Liver Functional Impairment. Plos One., v.11, p.e0166979, 2016.

7. **Martins, Jefferson S.**; Borges, B.G.A.L.; Machado, R.C.; Capanez, A.G.; Grazul, R.M.; Zappa, F.; Melo, W.S.; Rocco, M.L.M.; Pinho, R.R.; Lima, C.R.A. Evaluation of chemical kinetics in positive photoresists using laser desorption ionization. European Polymer Journal., v.59, p.1-7, 2014.

8. Measurement of chemical kinetics in SU-8 negative photoresists using laser desorption ionization. **Jefferson S. Martins.**; L. A. Esteves.; L. F. Ávila.; F. Zappa.; W. S. Melo.; M. L. M. Rocco.; R. R. Pinho.; C. R. A. Lima. International Journal of Mass Spectrometry. (**Artigo submetido**).

9. Pedro Henrique F. Stroppa, **Jefferson S. Martins**, Rodrigo C. Dias, Cristiano Legnani, Benajmin Fragneaud, Adilson David da Silva, Welber G. Quirino. Efficient Light-Emitting Electrochemical Cells (LEECs) Based on New class of Ionic Liquids 1,2,3-triazoles. (**Artigo em fase de revisão**).

10. João Paulo A. de Mendonça, Alessandro H. Lima, **Jefferson S. Martins**, Georgia M. A. Junqueira, Welber G. Quirino, Fernando Sato. Conformational Study of the Interaction between the Sulfate and the Graphene Sheets. (**Artigo aceito em fase de correção**).

11. **Jefferson S. Martins**, Adilson David da Silva, Fabio Zappa, Roberto R. Pinho, Thiago P. Silva, Rosana Gentile, Rossana C. N. Melo, Welber G. Quirino, Pedro Henrique F. Stroppa. A new matrix of MALDI-TOF MS derivative of 9-aminoacridine for lipid identification in positive ions mode. (**Artigo em fase de revisão**).

12. César Augusto Caneschi; Francislen; Juliana Martins; Renata Pontes do Carmo; Raíssa Soares Meinel; **Jefferson S. Martins**; Adilson D. Silva; Luiz Fernando Cappa; Nádia Rezende Barbosa Raposo. Anticandidal activity of organic compounds derived from bases of Schiff. (**Artigo em fase de revisão**).

5.1.2. Trabalhos publicados em anais de eventos

1. DIAS, R. C.; **Jefferson S. Martins**; LEGNANI, C.; QUIRINO, W. G.; MARQUES, L. F.; MACHADO, F. C. Investigation and characterization of europium complexes for application in organic electroluminescent devices. XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.
2. **Jefferson S. Martins.**; Bartolomeu, A. A.; Legnani, C.; Silva Filho, L. C.; Quirino, W. G. Investigation on Xanthene Derivatives as Hole-transporting Material and Blue Emitter for organic light-emitting devices. XIV Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro.
3. **Jefferson S. Martins.**; Dias, R. C.; Legnani, C.; Quirino, W. G.; Bartolomeu, A. A.; Silva Filho, L. C. Investigation on Xanthene derivatives to obtain blue OLEDs. XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.
4. **Jefferson S. Martins.**; Pinho, R. R.; Zappa, F.; Lima, C. R. A.; M. L. M. Rocco Photodegradation of the negative photoresist by laser desorption ionization In: XXXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2015, Foz do Iguaçu.
5. **Jefferson S. Martins.**; Bartolomeu, A. A.; Santos, W. H.; Oliveira, E. F.; Legnani, C.; Lavarda, F. C.; Silva Filho, L. C.; Quirino, W. G. Fabricação e Caracterização de Dispositivos Emissores de Luz (OLEDs) baseados em Derivados de Xantenos In: Workshop: A Pós-Graduação em Materiais na Unesp, 2015, Bauru. **Evolução e Tendências.** 2015.
6. **Jefferson S. Martins.**; Zappa, F.; M. L. M. Rocco; PINHO, R.R.; LIMA, C. R. A. Análise da cinética química em fotorresinas positivas usando ionização e dessorção a laser In: III Workshop da pós-graduação em Física, 2014, Juiz de Fora. Caderno de resumos. 2014.
7. **Jefferson S. Martins.**; V. E. Rocha; R. R. Pinho; F. Zappa; B. G. A. L. Borges; M. L. M. Rocco; C. R. A. Lima. Chemical kinetics of the AZ-1518 and SU-8 photoresists using laser desorption ionization. XXXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2014, Costa do Sauípe, BA.
8. **Jefferson S. Martins.**; Rocha, V. E.; Pinho, R.R.; Zappa, F.; M. L. M. Rocco; Quirino, W. G.; Lima, C. R. A. Photodegradation Analysis Of Negative Su-8 Photoresist By Laser Desorption Ionization In: XIII Brazilian MRS Meeting, 2014, João Pessoa. 2014.

5.1.3. Patentes

1. Pedro Henrique F. Stroppa; **Jefferson S. Martins**; Welber G. Quirino; Adilson David da Silva. 2,4,5,7-TETRANITRO-9-AMINOACRIDINA COMO MATRIZ EM ESPECTROMETRIA DE MASSA MALDI. 2016, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR10201602622, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
2. **Jefferson S. Martins**; Bartolomeu, Aloisio A; Santos, Willian Henrique; da Silva Filho, Luiz Carlos; Legnani, Cristiano; Maciel, Indhira O.; Fragneaud, Benjamin; Quirino, Welber G. Derivados de 14-aril-14H-dibenzo[a,j]xanteno como materiais transportadores de buracos em OLEDs. (Patente submetida ao INPI)

Referências Bibliográficas

1. Grau, G., Cen, J., Kang, H., Kitsomboonloha, R., Scheideler, W.J., Subramanian, V.: Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices. *Flex. Print. Electron.* 1, 1–23 (2016). doi:10.1088/2058-8585/1/2/023002
2. Cho, D.-H., Kwon, O.E., Park, Y.-S., Yu, B.G., Lee, J., Moon, J., Cho, H., Lee, H., Cho, N.S.: Flexible integrated OLED substrates prepared by printing and plating process. *Org. Electron.* 50, 170–176 (2017). doi:10.1016/j.orgel.2017.07.041
3. Sekitani, T., Nakajima, H., Maeda, H., Fukushima, T., Aida, T., Hata, K., Someya, T.: Stretchable active-matrix organic light-emitting diode display using printable elastic conductors. *Nat. Mater.* 8, 494–499 (2009). doi:10.1038/nmat2459
4. Matsuhisa, N., Inoue, D., Zalar, P., Jin, H., Matsuba, Y., Itoh, A., Yokota, T., Hashizume, D., Someya, T.: Printable elastic conductors by in situ formation of silver nanoparticles from silver flakes. 16, 834–840 (2017). doi:10.1038/NMAT4904
5. Legnani, C., Vilani, C., Calil, V.L., Barud, H.S., Quirino, W.G., Achete, C.A., Ribeiro, S.J.L., Cremona, M.: Bacterial cellulose membrane as flexible substrate for organic light emitting devices. *Thin Solid Films.* 517, 1016–1020 (2008). doi:10.1016/j.tsf.2008.06.011
6. Tsai, Y.-H., Wu, Y.-L., Liou, W.-T., Kung, Y.-R., Huang, Y.-H., Lee, K.-C.: A Flexible Transparent OLED Display with FlexUP™ Technology. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.* 48, 2021–2024 (2017). doi:10.1002/sdtp.12064
7. Ummartyotin, S., Juntaro, J., Sain, M., Manuspiya, H.: Development of transparent bacterial cellulose nanocomposite film as substrate for flexible organic light emitting diode (OLED) display. *Ind. Crops Prod.* 35, 92–97 (2012). doi:10.1016/j.indcrop.2011.06.025
8. Yu, Z., Niu, X., Liu, Z., Pei, Q.: Intrinsically Stretchable Polymer Light-Emitting Devices Using Carbon Nanotube-Polymer Composite Electrodes. *Adv. Mater.* 23, 3989–3994 (2011). doi:10.1002/adma.201101986
9. McCoul, D., Hu, W., Gao, M., Mehta, V., Pei, Q.: Recent Advances in Stretchable and Transparent Electronic Materials. *Adv. Electron. Mater.* 2, 1500407 (2016). doi:10.1002/aelm.201500407

10. Prabowo, B.A., Wang, R.Y.L., Secario, M.K., Ou, P.-T., Alom, A., Liu, J.-J., Liu, K.-C.: Rapid detection and quantification of Enterovirus 71 by a portable surface plasmon resonance biosensor. *Biosens. Bioelectron.* 92, 186–191 (2017). doi:10.1016/j.bios.2017.01.043
11. Prabowo, B.A., Chang, Y.-F., Lai, H.-C., Alom, A., Pal, P., Lee, Y.-Y., Chiu, N.-F., Hatanaka, K., Su, L.-C., Liu, K.-C.: Rapid screening of Mycobacterium tuberculosis complex (MTBC) in clinical samples by a modular portable biosensor. *Sensors Actuators B Chem.* 254, 742–748 (2018). doi:10.1016/j.snb.2017.07.102
12. Yokota, T., Zalar, P., Kaltenbrunner, M., Jinno, H., Matsuhisa, N., Kitanosako, H., Tachibana, Y., Yukita, W., Koizumi, M., Someya, T.: Ultraflexible organic photonic skin. *Sci. Adv.* 2, (2016)
13. Bernanose, A., Comte, M., Vouaux, P.: A new method of emission of light by certain organic compounds. *J. Chim. Phys.* 50, 64–68 (1953)
14. Pope, M., Kallmann, H.P., Magnante, P.: Electroluminescence in Organic Crystals. *J. Chem. Phys.* 38, 2042 (1963). doi:10.1063/1.1733929
15. Kukhto, A. V.: Electroluminescence of thin films of organic compounds (Review). *J. Appl. Spectrosc.* 70, 165–194 (2003). doi:10.1023/A:1023819931571
16. Tang, C.W., VanSlyke, S.A.: Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 51, 913–915 (1987). doi:10.1063/1.98799
17. Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., Mackay, K., Friend, R.H., Burns, P.L., Holmes, A.B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature.* 347, 539–541 (1990). doi:10.1038/347539a0
18. Alan J. Heeger, MacDiarmid, A.G., Shirakawa, H.: for the discovery and development of conductive polymers. Nobel Prize Chem. (2000)
19. Luiz F. R. Pereira: Organic Light Emitting Diodes : The Use of Rare Earth and Transition Metals. Pan Stanford Publishing (2012)
20. Chu, Z., Wang, D., Zhang, C., Wang, F., Wu, H., Lv, Z., Hou, S., Fan, X., Zou, D.: Synthesis of spiro[fluorene-9,9'-xanthene] derivatives and their application as hole-transporting materials for organic light-emitting devices. *Synth. Met.* 162, 614–620 (2012). doi:10.1016/j.synthmet.2012.02.009
21. Zhao, X., Wu, Y., Shi, N., Li, X., Zhao, Y., Sun, M., Ding, D., Xu, H., Xie, L.: Carbazole-encapped Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] with Large Steric Hindrance as Hole-transporting Host for Heavily-doped and High Performance OLEDs. *Chinese J. Chem.* 33, 955–960 (2015). doi:10.1002/cjoc.201500252

22. Poriel, C., Cocherel, N., Rault-Berthelot, J., Vignau, L., Jeannin, O.: Incorporation of spiroxanthene units in blue-emitting oligophenylene frameworks: a new molecular design for OLED applications. *Chemistry*. 17, 12631–45 (2011). doi:10.1002/chem.201100790
23. Chu, Z., Wang, D., Zhang, C., Fan, X., Tang, Y., Chen, L., Zou, D.: Synthesis of Dendritic Oligo-Spiro(fluorene-9,9'-xanthene) Derivatives with Carbazole and Fluorene Pendants and their Thermal, Optical, and Electroluminescent Properties. *Macromol. Rapid Commun.* 30, 1745–50 (2009). doi:10.1002/marc.200900268
24. Guillén, E., Casanueva, F., Anta, J.A., Vega-Poot, A., Oskam, G., Alcántara, R., Fernández-Lorenzo, C., Martín-Calleja, J.: Photovoltaic performance of nanostructured zinc oxide sensitised with xanthene dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 200, 364–370 (2008). doi:10.1016/j.jphotochem.2008.08.015
25. Sharma, G.D., Balraju, P., Kumar, M., Roy, M.S.: Quasi solid state dye sensitized solar cells employing a polymer electrolyte and xanthene dyes. *Mater. Sci. Eng. B.* 162, 32–39 (2009). doi:10.1016/j.mseb.2009.01.033
26. Klug, A., Denk, M., Bauer, T., Sandholzer, M., Scherf, U., Slugovc, C., List, E.J.W.: Organic field-effect transistor based sensors with sensitive gate dielectrics used for low-concentration ammonia detection. *Org. Electron.* 14, 500–504 (2013). doi:10.1016/j.orgel.2012.11.030
27. Qian, Y., Xie, G., Chen, S., Liu, Z., Ni, Y., Zhou, X., Xie, L., Liang, J., Zhao, Y., Yi, M., Zhao, Y., Wei, W., Huang, W.: A new spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-based host material possessing no conventional hole- and electron-transporting units for efficient and low voltage blue PHOLED via simple two-step synthesis. *Org. Electron.* 13, 2741–2746 (2012). doi:10.1016/j.orgel.2012.07.047
28. Gu, J.-F., Xie, G.-H., Zhang, L., Chen, S.-F., Lin, Z.-Q., Zhang, Z.-S., Zhao, J.-F., Xie, L.-H., Tang, C., Zhao, Y., Liu, S.-Y., Huang, W.: Dumbbell-Shaped Spirocyclic Aromatic Hydrocarbon to Control Intermolecular π - π Stacking Interaction for High-Performance Nondoped Deep-Blue Organic Light-Emitting Devices. *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 2849–2853 (2010). doi:10.1021/jz101039d
29. Quirino, W.G.: Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras, (2007)
30. Hung, L., Chen, C.: Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 39, 143–222 (2002).

- doi:10.1016/S0927-796X(02)00093-1
31. Thejo Kalyani, N., Dhoble, S.J.: Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 2696–2723 (2012). doi:10.1016/j.rser.2012.02.021
 32. Marques, L.F.: *Novos Complexos de Lantanídeos Contendo Ânions Carboxilatos e Ligantes Nitrogenados: Busca por Dispositivos Moleculares Conversores de Luz*, (2014)
 33. Klaus Müllen, U.S.: *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*. In: Wiley Library. p. 426 (2006)
 34. Kulkarni, A.P., Tonzola, C.J., Babel, A., Jenekhe, S.A.: Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* 16, 4556–4573 (2004). doi:10.1021/cm049473l
 35. Yan, H., Huang, Q., Scott, B.J., Marks, T.J.: A polymer blend approach to fabricating the hole transport layer for polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3873–3875 (2004). doi:10.1063/1.1737791
 36. Arkhipov, V.I., Emelianova, E. V., Tak, Y.H., Bäessler, H.: Charge injection into light-emitting diodes: Theory and experiment. *J. Appl. Phys.* 84, 848–856 (1998). doi:10.1063/1.368146
 37. Murdey, R.J., Salaneck, W.R.: Charge Injection Barrier Heights Across Multilayer Organic Thin Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, 3751–3756 (2005). doi:10.1143/JJAP.44.3751
 38. Wang, Z.B., Helander, M.G., Greiner, M.T., Qiu, J., Lu, Z.H.: Analysis of charge-injection characteristics at electrode-organic interfaces: Case study of transition-metal oxides. *Phys. Rev. B.* 80, 235325 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.80.235325
 39. Stössel, M., Staudigel, J., Steuber, F., Simmerer, J., Winnacker, A.: Impact of the cathode metal work function on the performance of vacuum-deposited organic light emitting-devices. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 68, 387–390 (1999). doi:10.1007/s003390050910
 40. Salla, C.A.M.: *Complexos de rutênio Aplicados em OLEDs: Síntese e Caracterização*, (2015)
 41. SHIROTA, Y.: *Amorphous Molecular Materials for Carrier Injection and Transport*. Presented at the (2005)
 42. Yasuhiko Shirota: *Charge-transporting and Charge-blocking Amorphous Molecular Materials for Organic Light-emitting Diodes*. Presented at the (2006)

43. Mukherjee, S., Thilagar, P.: Organic white-light emitting materials. *Dye. Pigment.* 110, 2–27 (2014). doi:10.1016/j.dyepig.2014.05.031
44. Ahmed, Z., Aderne, R.E., Kai, J., Resende, J.A.L.C., Cremona, M.: Synthesis and NIR-optoelectronic properties of a seven-coordinate ytterbium tris β -diketonate complex with C_{3v} geometrical structure. *Polyhedron.* 117, 518–525 (2016). doi:10.1016/j.poly.2016.06.024
45. Kawano, K., Nagayoshi, K., Yamaki, T., Adachi, C.: Fabrication of high-efficiency multilayered organic light-emitting diodes by a film transfer method. *Org. Electron.* 15, 1695–1701 (2014). doi:10.1016/j.orgel.2014.04.035
46. Pandey, R., Méhes, G., Kumar, A., Singh, R.S., Kumar, A., Adachi, C., Pandey, D.S.: Strong luminescence behavior of mono- and dimeric imidazoquinazolines: Swift OLED degradation under electrical current. *J. Lumin.* 181, 252–260 (2017). doi:10.1016/j.jlumin.2016.09.026
47. Lee, S., Kim, B., Jung, H., Shin, H., Lee, H., Lee, J., Park, J.: Synthesis and electroluminescence properties of new blue dual-core OLED emitters using bulky side chromophores. *Dye. Pigment.* 136, 255–261 (2017). doi:10.1016/j.dyepig.2016.08.010
48. Urbanavičiūtė, I., Višniakova, S., Dirsytė, J., Juška, G., Lenkevičiūtė, B., Bužavaitė, E., Žilinskas, A., Arlauskas, K.: A series of new luminescent non-planar 1,8-naphthyridine derivatives giving coloured and close-to-white electroluminescence spectra. *J. Lumin.* 181, 299–309 (2017). doi:10.1016/j.jlumin.2016.09.027
49. Burlov, A.S., Vlasenko, V.G., Makarova, N.I., Lyssenko, K.A., Chesnokov, V. V., Borodkin, G.S., Vasilchenko, I.S., Uraev, A.I., Garnovskii, D.A., Metelitsa, A. V., Mukhanov, E.L., Lifintseva, T. V., Pankov, I. V.: Chemical and electrochemical synthesis, molecular structures, DFT calculations and optical properties of metal-chelates of 8-(2-tosylaminobenzilideneimino)quinoline. *Polyhedron.* 107, 153–162 (2016). doi:10.1016/j.poly.2015.12.048
50. Liang, H., Luo, Z., Zhu, R., Dong, Y., Lee, J.-H., Zhou, J., Wu, S.-T.: High efficiency quantum dot and organic LEDs with a back-cavity and a high index substrate. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49, 1–9 (2016). doi:10.1088/0022-3727/49/14/145103
51. Moraes, I.R., Scholz, S., Leo, K.: Influence of the applied charge on the electrochemical degradation in green phosphorescent organic light emitting diodes. *Org.*

- Electron. 38, 164–171 (2016). doi:10.1016/j.orgel.2016.07.026
52. Zhuang, J., Su, W., Wu, W., Li, W., Shen, Q., Zhou, M.: A novel electron transport material with triazole and diphenylphosphine oxide moieties for high efficiency OLEDs. *Tetrahedron*. 69, 9038–9044 (2013). doi:10.1016/j.tet.2013.08.036
 53. Fan, C., Chen, Y., Liu, Z., Jiang, Z., Zhong, C., Ma, D., Qin, J., Yang, C., Chen, I.-C., Chou, S.-H., Wong, K.-T., Cheng, C.-H.: Tetraphenylsilane derivatives spiro-annulated by triphenylamine/carbazole with enhanced HOMO energy levels and glass transition temperatures without lowering triplet energy: host materials for efficient blue phosphorescent OLEDs. *J. Mater. Chem. C*. 1, 463–469 (2013). doi:10.1039/C2TC00082B
 54. Kim, T.-G., Oh, H.-S., Kim, Y.-H., Kim, W.-Y.: Study of Deep Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Doped BCzVBi with Various Blue Host Materials. *Trans. Electr. Electron. Mater.* 11, 85–88 (2010). doi:10.4313/TEEM.2010.11.2.085
 55. Hughes, G., Bryce, M.R.: Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. *J. Mater. Chem.* 15, 94–107 (2005). doi:10.1039/b413249c
 56. Christoph Schmitz, Hans-Werner Schmidt, A., Thelakkat*, M.: Lithium–Quinolate Complexes as Emitter and Interface Materials in Organic Light-Emitting Diodes. (2000). doi:10.1021/CM0010248
 57. Mei, Q., Du, N., Lu, M.: Synthesis, characterization and thermal properties of metaloquinolate-containing polymers. *Eur. Polym. J.* 43, 2380–2386 (2007). doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.037
 58. Köhler, A., Bäessler, H.: Electronic processes in organic semiconductors: an introduction.
 59. Sirringhaus, H., Sakanoue, T., Chang, J.-F.: Charge-transport physics of high-mobility molecular semiconductors. *Phys. status solidi*. 249, 1655–1676 (2012). doi:10.1002/pssb.201248143
 60. Troisi, A., Dong, J.P., Haugstad, G., Frisbie, C.D., Siegrist, T., So, W.Y., Sergent, M.A., Ramirez, A.P., Troisi, A.: Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chem. Soc. Rev.* 40, 2347 (2011). doi:10.1039/c0cs00198h
 61. Fowler, R.H., Nordheim, L.: Electron Emission in Intense Electric Fields. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.* 119, (1928)

62. Kalinowski, J.: *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics & Processes*. Marcel Dekker, New York (2005)
63. Mott, N.F., Gurney, R.W.: *Electronic Processes in Ionic Crystals*. , New York (1964)
64. Teixeira, K. de C.: *Estudos de complexos beta-dicetonatos de Túlio e Európio para aplicações em OLEDs*, (2014)
65. Eccher, J.: *Cristais líquidos discóticos como semicondutores orgânicos para aplicações em eletrônicas*, (2014)
66. Chen, B.J., Lai, W.Y., Gao, Z.Q., Lee, C.S., Lee, S.T., Gambling, W.A.: Electron drift mobility and electroluminescent efficiency of tris(8-hydroxyquinolinolato) aluminum. *Appl. Phys. Lett.* 75, 4010–4012 (1999)
67. Coropceanu, V., Cornil, J., da Silva Filho, D.A., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L.: Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* 107, 926–952 (2007). doi:10.1021/cr050140x
68. Gaspar, D.J., Polikarpov, E.: *OLED fundamentals: materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*. Boca Raton, FL (2015)
69. Bassani, G., Agranovich, V.: *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*. (2003)
70. Adachi, C., Baldo, M.A., Thompson, M.E., Forrest, S.R.: Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. *J. Appl. Phys.* 90, 5048–5051 (2001). doi:10.1063/1.1409582
71. Baranoff, E., Curchod, B.F.E., Frey, J., Scopelliti, R., Kessler, F., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K.: Acid-Induced Degradation of Phosphorescent Dopants for OLEDs and Its Application to the Synthesis of Tris-heteroleptic Iridium(III) Bis-cyclometalated Complexes. *Inorg. Chem.* 51, 215–224 (2012). doi:10.1021/ic202162q
72. Pereira, T.M. de M.: *Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)*, (2013)
73. Ionashiro, M.: *Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. (2004)
74. Legnani, C.: *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares*, (2006)
75. Janietz, S., Bradley, D.D.C., Grell, M., Giebeler, C., Inbasekaran, M., Woo, E.P.: Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of

- poly(9,9-dioctylfluorene). *Appl. Phys. Lett.* 73, 2453–2455 (1998). doi:10.1063/1.122479
76. Roman, L.S., Hummelgen, I.A., Nart, F.C., Peres, L.O., Desa, E.L.: Determination of electroaffinity and ionization-potential of conjugated polymers via fowler-nordheim tunneling measurements - theoretical formulation and application to poly(p-phenylene vinylene). *J. Chem. Phys.* 105, 10614–10620 (1996). doi:10.1063/1.472947
77. Fernandes, K.H.A.A., Da Silva Santos, J.P.T., Del Colle, V., Souza-Garcia, J., Angelucci, C.A.: Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos adsortivos. *Quim. Nova.* 38, 431–435 (2015). doi:10.5935/0100-4042.20140317
78. Pacheco, W.F., Semaan, F.S., De Almeida, V.G.K., Ritta, A.G.S.L., Aucélio, R.Q.: Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Rev. Virtual Quim.* 5, 516–537 (2013). doi:10.5935/1984-6835.20130040
79. M. Noel, K.I. Vasu: *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry.* Aspect Publications, London (1990)
80. Bredas, J.L., Silbey, R., Boudreaux, D.S., Chance, R.R.: Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6555–6559 (1983). doi:10.1021/ja00360a004
81. Bard, A.J., Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications.* Wiley (2001)
82. Bagatin, I.A., Legnani, C., Cremona, M.: Investigation on Al(III) and Zn(II) complexes containing a calix[4]arene bearing two 8-oxyquinoline pendant arms used as emitting materials for OLEDs. *Mater. Sci. Eng. C.* 29, 267–270 (2009). doi:https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.06.020
83. Moses, P.R., Wier, L., Murray, R.W.: Chemically modified tin oxide electrode. *Anal. Chem.* 47, 1882–1886 (1975)
84. Morita, S., Akashi, T., Fujii, A., Yoshida, M., Ohmori, Y., Yoshimoto, K., Kawai, T., Zakhidov, A.A., Lee, S.B., Yoshino, K.: Unique electrical and optical characteristics in poly(p-phenylene)-C60 system. *Synth. Met.* 69, 433–434 (1995). doi:10.1016/0379-6779(94)02517-3
85. Moreira, V. de A.: *Iluminação e Fotometria: Teoria e Aplicação.* , São Paulo (1987)
86. E. Fred Schubert: *Light-Emitting Diodes.* (2006)

87. Forrest, S.R., Bradley, D.D.C., Thompson, M.E.: Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* 15, 1043–1048 (2003). doi:10.1002/adma.200302151
88. Galvão, R., Menezes, F.S.: Breve Discussão Histórica sobre a “ Descoberta ” dos Lantanídeos e sua Relação com as Teorias de Luz e Cores de Maxwell e Einstein. 38, 25–32 (2016)
89. Ozawa, L., Itoh, M.: Cathode Ray Tube Phosphors. *Chem. Rev.* 103, 3835–3856 (2003). doi:10.1021/cr0203490
90. Bünzli, J.-C.G., Piguet, C.: Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.* 34, 1048–1077 (2005). doi:10.1039/b406082m
91. Xu, H., Sun, Q., An, Z., Wei, Y., Liu, X.: Electroluminescence from europium(III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 293–294, 228–249 (2015). doi:10.1016/j.ccr.2015.02.018
92. Guedes, M.A.: Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis(-dicetonatos) de Íons terras raras - Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} , (2007)
93. Legnani, C.: Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares. Departamento de Física. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (2006)
94. Pereira, A.: Desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de Luz, (2010)
95. Grupo de Nanociências e Nanotecnologia da UFJF, <http://www.ufjf.br/nano>
96. Andrade Bartolomeu, A., Menezes, M.L., Silva Filho, L.C.: Efficient one-pot synthesis of 14-aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthene derivatives promoted by niobium pentachloride. *Chem. Pap.* 68, 1593–1600 (2014). doi:10.2478/s11696-014-0597-8
97. Martins, J.S., Bartolomeu, A.A., dos Santos, W.H., da Silva Filho, L.C., de Oliveira, E.F., Lavarda, F.C., Cuin, A., Legnani, C., Maciel, I.O., Fragneaud, B., Quirino, W.G.: New Class of Organic Hole-Transporting Materials Based on Xanthene Derivatives for Organic Electronic Applications. *J. Phys. Chem. C.* 121, 12999–13007 (2017). doi:10.1021/acs.jpcc.7b02034
98. Oliveira, E.F. de: Estrutura eletrônica de materiais orgânicos para aplicações em camadas ativas de células solares, (2016)
99. James C Blakesley, Fernando A Castro, W.K., Dibb, G.F.A.: Protocol for extracting a space-charge limited mobility benchmark from a single hole-only or

- electron-only current-voltage curve. In: National Physical Laboratory (2014)
100. Blakesley, J.C., Castro, F.A., Kylberg, W., Dibb, G.F.A., Arantes, C., Valaski, R., Cremona, M., Kim, J.S., Kim, J.S.: Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* 15, 1263–1272 (2014). doi:10.1016/j.orgel.2014.02.008
 101. Lee, C.W., Kim, O.Y., Lee, J.Y.: Organic materials for organic electronic devices. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1198–1208 (2014). doi:10.1016/j.jiec.2013.09.036
 102. O'Brien, D.F., Burrows, P.E., Forrest, S.R., Koene, B.E., Loy, D.E., Thompson, M.E.: Hole Transporting Materials with High Glass Transition Temperatures for Use in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* 10, 1108–1112 (1998). doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199810)10:14<1108::AID-ADMA1108>3.0.CO;2-S
 103. Dediu, V.A., Hueso, L.E., Bergenti, I., Taliani, C.: Spin routes in organic semiconductors. *Nat. Mater.* 8, 707–16 (2009). doi:10.1038/nmat2510
 104. Kwak, J., Lyu, Y.-Y., Noh, S., Lee, H., Park, M., Choi, B., Char, K., Lee, C.: Hole transport materials with high glass transition temperatures for highly stable organic light-emitting diodes. *Thin Solid Films.* 520, 7157–7163 (2012). doi:10.1016/j.tsf.2012.07.130
 105. So, F., Kondakov, D.: Degradation Mechanisms in Small-Molecule and Polymer Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* 22, 3762–3777 (2010). doi:10.1002/adma.200902624
 106. Hung, L., Chen, C.: Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 39, 143–222 (2002). doi:10.1016/S0927-796X(02)00093-1
 107. Adachi, C., Nagai, K., Tamoto, N.: Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 66, 2679 (1995). doi:10.1063/1.113123
 108. Marques, L.F., Santos, H.P., D'Oliveira, K.A., Botezine, N.P., Freitas, M.C.R., Freire, R.O., Dutra, J.D.L., Martins, J.S., Legnani, C., Quirino, W.G., Machado, F.C.: New photo/electroluminescent europium(III) β -diketonate complex containing a p,p'-disubstituted bipyridine ligand: Synthesis, solid state characterization, theoretical and experimental spectroscopic studies. *Inorganica Chim. Acta.* 458, 28–38 (2017). doi:10.1016/j.ica.2016.12.022
 109. Duvenhage, M.M., Ntwaeaborwa, M., Visser, H.G., Swarts, P.J., Swarts, J.C.,

- Swart, H.C.: Determination of the optical band gap of Alq₃ and its derivatives for the use in two-layer OLEDs. *Opt. Mater. (Amst)*. 42, 193–198 (2015). doi:10.1016/j.optmat.2015.01.008
110. Braga, H. de C.: Síntese e estudo das propriedades fotofísicas do ligante [1,2,5]selenodiazol[3,4-F][1,10]fenantrolina e seus complexos de ferro (II) e európio (III), (2015)
 111. Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Lima, P.P., Junior, S.A., Malta, O.L.: White OLED using β -diketones rare earth binuclear complex as emitting layer. *Thin Solid Films*. 494, 23–27 (2006). doi:10.1016/j.tsf.2005.08.185
 112. Pereira, A., Conte, G., Gallardo, H., Zucco, C., Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Bechtold, I.H.: OLEDs based on an europium(III) complex: {Tris(thenoyltrifluoroacetate)[1,2,5]-thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline}europium(III). *J. Soc. Inf. Disp.* 19, 793 (2011). doi:10.1889/JSID19.11.793
 113. Pereira, A., Gallardo, H., Conte, G., Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Bechtold, I.H.: Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium β -diketonate complex. *Org. Electron.* 13, 90–97 (2012). doi:10.1016/j.orgel.2011.10.007
 114. Kajii, H., Hino, Y., Ohmori, Y.: Organic Light-Emitting Diodes Fabricated by a Solution Process and Their Stress Tolerance. *J. Disp. Technol.* Vol. 3, Issue 2, pp. 238-244. 3, 238–244 (2007)
 115. Seo, S., Shitagaki, S., Ohsawa, N., Inoue, H.: Exciplex-triplet energy transfer: A new method to achieve extremely efficient organic light-emitting diode with external quantum efficiency over 30 % and drive voltage below 3 V. *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 1–8 (2014)
 116. Seo, S., Shitagaki, S., Ohsawa, N., Inoue, H., Suzuki, K., Nowatari, H., Takahashi, T., Hamada, T., Watabe, T., Yamada, Y., Mitsumori, S.: Recent development of organic light-emitting diode utilizing energy transfer from exciplex to phosphorescent emitter. Presented at the (2016)
 117. Johnson, R.C., Merrifield, R.E.: Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. B.* 1, 896–902 (1970)
 118. Mezyk, J., Tubino, R., Monguzzi, A., Mech, A., Meinardi, F.: Effect of an External Magnetic Field on the Up-Conversion Photoluminescence of Organic Films: The

- Role of Disorder in Triplet-Triplet Annihilation. *Phys. Rev. Lett.* 102, 87404 (2009)
119. Pereira, A., Gallardo, H., Conte, G., Quirino, W.G., Legnani, C., Cremona, M., Bechtold, I.H.: Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium β -diketonate complex. *Org. Electron.* 13, 90–97 (2012). doi:10.1016/j.orgel.2011.10.007
 120. Lv, Y., Zhao, Y., Yang, Z., Liu, C., Yan, H., Li, G., Liu, H., Xie, J.: Luminescent property of a novel rare earth complex Eu(TTA)(2NH₂-Phen)₃. *Synth. Met.* 159, 2530–2533 (2009). doi:https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.09.003
 121. Li, S., Zhong, G., Zhu, W., Li, F., Pan, J., Huang, W., Tian, H.: Dendritic europium complex as a single dopant for white-light electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.* 15, 3221–3228 (2005). doi:10.1039/B504738B
 122. Reyes, R., Cremona, M., Teotonio, E.E.S., Brito, H.F., Malta, O.L.: Electrophosphorescence emission in organic light-emitting diodes based on (Sm+Eu) complexes. *Thin Solid Films.* 469–470, 59–64 (2004). doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.184
 123. Kittel, C.: *Introdução à Física do Estado Sólido.* (2006)