

## 5 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados desta tese divididos em cinco seções. Na seção 5.1 serão discutidos os resultados da caracterização dos complexos fosforescentes baseados nos íons de metais de transição ( $\text{Ir}^{3+}$ ) e os de terra rara ( $\text{Eu}^{3+}$ ) (fotoluminescência) assim como a caracterização óptica a baixa temperatura dos compostos orgânicos denominados “matrizes”. Na seção 5.2 serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização por RBS e XRF dos filmes orgânicos co-depositados. Esta caracterização permitiu validar a técnica de co-deposição implementada. Na seção 5.3 serão apresentados os resultados das caracterizações dos filmes co-depositados e dos diversos *PHOLEDs* baseados nos complexos de Ir ou Eu. A seção 5.4 apresenta os resultados do aumento do desempenho dos *PHOLEDs* através do uso de materiais injetores de carga ou da técnica de vibração do substrato. Nesta mesma seção mostraremos os resultados da caracterização da técnica de vibração com *AFM* e *TEM*. Finalmente, a seção 5.5 apresenta a fabricação de algumas arquiteturas de dispositivos eletroluminescentes orgânicos brancos (*WHOLEDs*) a partir de complexos de Irídio.

### 5.1. Caracterização dos complexos fosforescentes

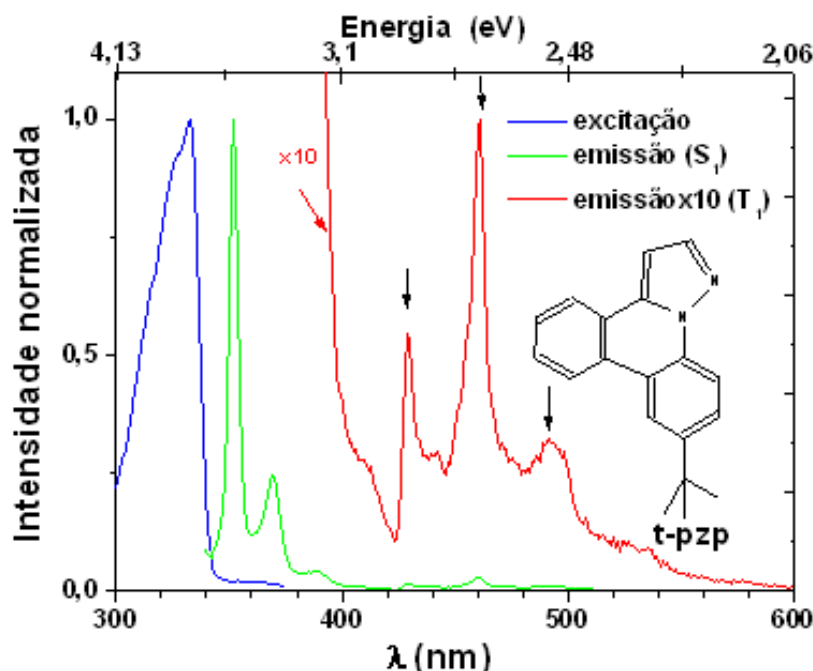
Diversas pesquisas na última década tem se concentrado na investigação dos complexos de Irídio, devido às suas aplicações em foto-catálise <sup>[154,155]</sup>, foto-eletrouímica, sensibilizadores <sup>[106,156-159]</sup>, e biologia <sup>[160-162]</sup>. A intensa emissão fosforescente destes complexos tem atraído consideravelmente a atenção aos cientistas para as suas aplicações nos dispositivos emissores de luz orgânicos fosforescentes (*PHOLED*) <sup>[163-171]</sup>. Atualmente, a elevada estabilidade térmica elétrica e a eficiência dos *PHOLEDs* baseados em irídio, com emissões no verde e vermelho, já encontram diversas aplicações comerciais <sup>[15,16]</sup>. Apenas os compostos com emissão azul apresentam problemas de instabilidade elétrica dos emissores, como por exemplo, o Irídio-bis[(4,6-difluorofenil)-piridinato-N,C<sub>2</sub>] picolinato [*Flrpic*] <sup>[172-175]</sup>. Encontrar complexos de Irídio com emissão azul

eficiente representa, portanto, um grande desafio. A principal dificuldade é a modificação dos ligantes que estão diretamente relacionados com o comprimento de onda de emissão do complexo. Alguns exemplos são o 2-fenilpiridina (**ppy**)<sup>[176-177]</sup> e 1-fenilpirazol (**ppz**)<sup>[178-180]</sup> que são os ligantes mais estudados, já que suas emissões se encontram na região azul.

No caso do ligante **ppy** foram observadas alterações em sua emissão quando este é complexado com o Irídio, que altera seu espectro de emissão para o verde no caso do fac-Irídio(III)tris(2-fenil-piridina) [Ir(ppy)<sub>3</sub>]<sup>[15]</sup> ou para emissões no azul (468nm) no caso do [Flrpic]<sup>[172-175]</sup>. Por outro lado, o complexo fac-Irídio(III)tris(1-fenil-pirazol) [Ir(ppz)<sub>3</sub>] apresenta emissão azul e uma alta eficiência quântica para baixas temperaturas<sup>[181]</sup>. No entanto, esta molécula não pode ser utilizada como emissor para a fabricação dos *PHOLEDs*, já que apresenta emissão de baixa intensidade a temperatura ambiente, ocasionada por um alto decaimento não radiativo (aniquilação tripleto)<sup>[181]</sup>. Uma alteração da no ligante **ppz**, altera a emissão azul (415nm) do complexo [Ir(ppz)<sub>3</sub>] para a emissão verde (480nm) para o complexo [fac-FlzIr]<sup>[16]</sup>, o que ocorre devido aos decaimentos não radiativos, que alteram o comprimento de onda de emissão e resultam no aumento da eficiência.

Com a idéia de obter complexos de Irídio com emissão azul eficiente, foi sintetizado um novo ligante o 9-tert-Butilpirazol[1,5f] fenantiridina (**t-pzp**) pelo Dr. Sergio Lima no laboratório chefiado pelo Prof. M. E. Thompson da University of Southern California. A síntese do ligante **t-pzp** foi derivada do ligante **ppz** com o trifenileno. O **t-pzp** possui uma estrutura química que não permite nenhuma rotação da ligação C-N, evitando a ocorrência de decaimentos não radiativos quando este é complexado com o Irídio. Dentro deste ligante foi incorporado o grupo terc-butil, já que estudos indicam que este grupo impede a auto-degradação das moléculas no estado sólido ou em um filme dopado e o picolinato foi escolhido como ligante auxiliar devido a sua alta energia do tripleto, tal como ocorre com o ligante do [Flrpic]<sup>[172-175]</sup>.

A Fig. 5.1 apresenta o espectro de excitação e de emissão do ligante **t-pzp** registrado a baixa temperatura (77 K)<sup>[182]</sup>. A linha vermelha mostra a emissão (multiplicada por um fator 10) da região em que se encontram os estados de tripleto. A partir destes espectros observa-se que o pico de emissão do estado singleto do ligante é de 354nm, e que o ligante possui três picos bem definidos do estado de tripleto nos comprimentos de onda de 429, 460, e 492 nm (indicadas pelas setas).



**Figura 5.1:** Espectros de excitação e de emissão do ligante *t-pzp* a 77K. O espectro de emissão em vermelho (aumentado de um fator 10) na região de emissão dos estados tripleto. A figura também apresenta a estrutura química do ligante *t-pzp*.

Na Tabela 5.1 são apresentadas as emissões de tripleto de três ligantes utilizados em complexos de Irídio. Pode-se observar que a emissão do ligante *t-pzp* encontra-se próxima a dois ligantes conhecidos da literatura <sup>[183,184]</sup>. Os quais apresentam emissão fosforescente verde, quando complexados ao irídio.

**Tabela 5.1:** Emissão do estado de tripleto dos ligantes: *ppz*, *t-pzp*, e *ppy*

Ligante	Emissão tripleto (nm)
ppz	380
t-pzp	429
ppy	430

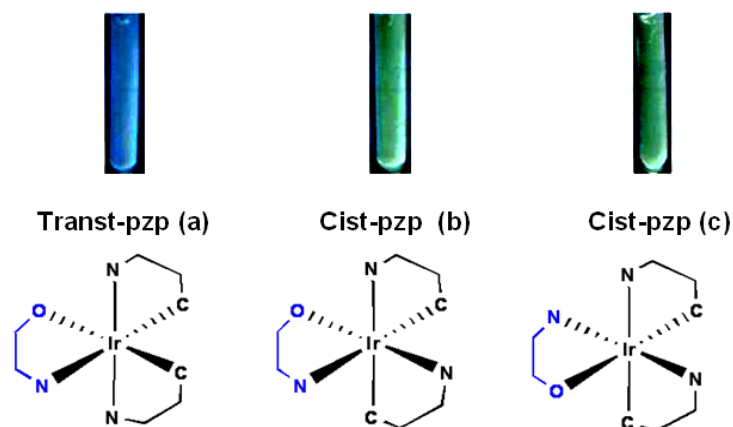
Para obter emissões em regiões diferentes é necessário realizar mudanças radicais na estrutura química destes ligantes <sup>[173,184,185]</sup> ou utilizar outro ligante, como ocorre neste estudo. Os complexos sintetizados a base do ligante *t-pzp* foram o  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e o  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$ .

O complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  foi caracterizado e analisado em filmes e dispositivos. Já o complexo  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$  <sup>[182]</sup> foi utilizado na fabricação dos dispositivos fosforescentes apresentados na seção 5.3.

### 5.1.1. Análises do complexo $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$

As análises do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  que foram feitas são tanto ópticas (solução, filme fino) como elétricas.

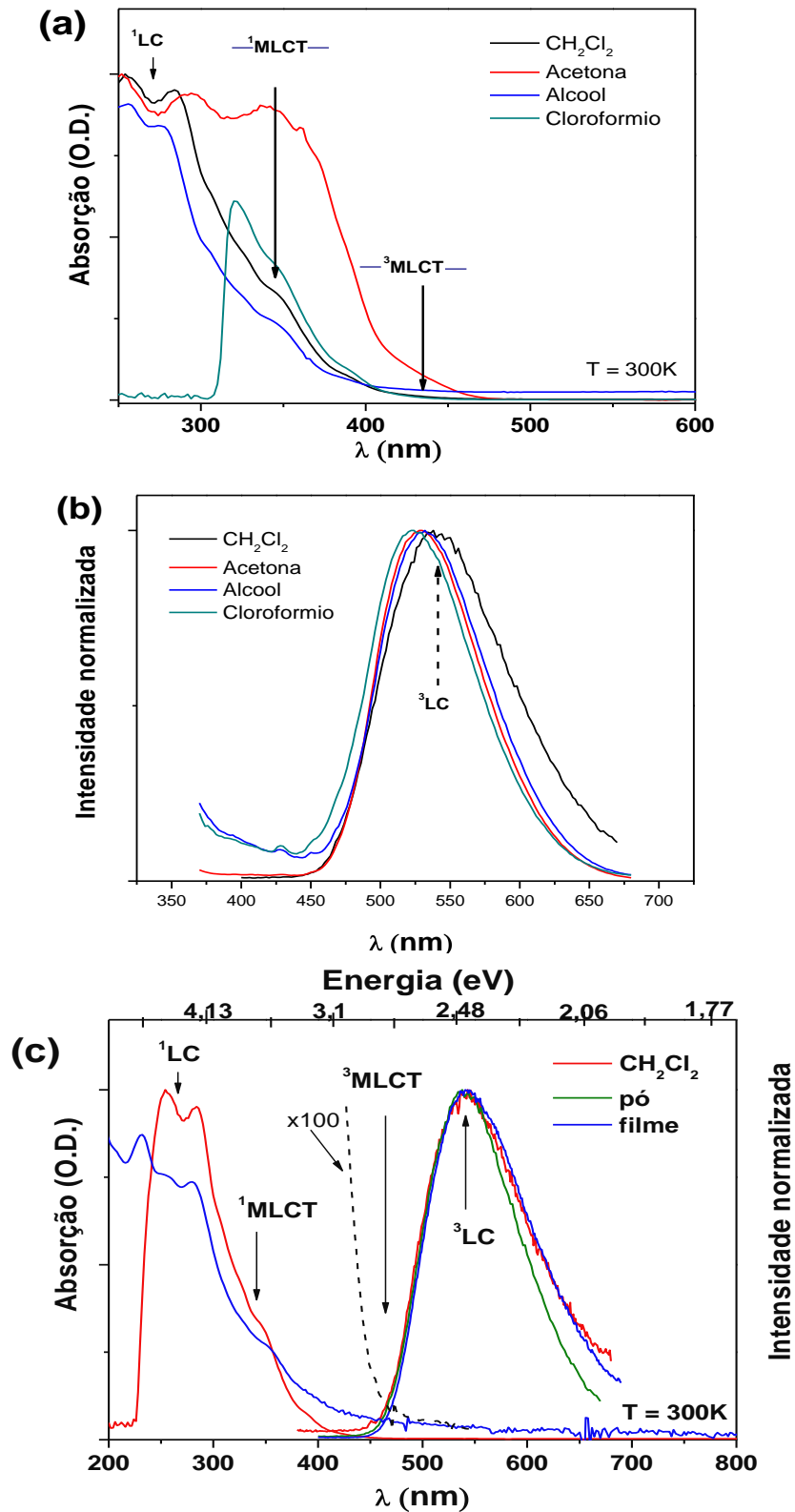
A síntese do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  resulta em três isômeros, dos quais dois apresentam emissão verde e o outro emissão azul. A Fig. 5.2 mostra a estrutura dos isômeros de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e as respectivas fotos das soluções em diclorometano ( $10^{-5}\text{mol/L}$ ).



**Figura 5.2:** Formulas estruturais dos isômeros obtidos na síntese do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . (a) Trans-pzp (molécula não polar), (b) e (c) Cis-pzp (moléculas polares). Na figura também são mostradas as fotos das soluções dos complexos em diclorometano.

O isômero trans-pzp apresenta emissão azul, mas sua síntese resulta em baixo rendimento. Por esta razão, nesta tese foi utilizado o  $[\text{Ir}(\text{cist-pzp})_2\text{pic}]$  que possui uma emissão em  $\lambda_{\text{em}}=525\text{nm}$  quando é excitado em  $\lambda_{\text{ex}}=364\text{nm}$  <sup>[186]</sup> (Fig. 5.2c).

A Fig. 5.3 apresenta os espectros de absorção e emissão do isômero 3 o  $[\text{Ir}(\text{cist-pzp})_2\text{pic}]$ , o qual será denominado daqui adiante como  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . O complexo foi caracterizado opticamente em solução de diclorometano, clorofórmio, álcool e acetona ( $10^{-5}\text{mol/L}$ ), na forma de pó e filme depositado por evaporação térmica resistiva. As transições observadas são atribuídas de acordo com a literatura <sup>[187-189]</sup>.



**Figura 5.3:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente de soluções, pó e filme fino do complexo de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] registrados. Os estados designados como: <sup>1,3</sup>LC e <sup>1,3</sup>MLCT correspondem às transições de estado de singlete e tripleto do complexo<sup>[187]</sup>. A linha tracejada em (b) é o espectro de absorção da solução aumentado em fator 100.

Observa-se que no espectro de absorção do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  em solução (Fig. 5.3a) existem transições intensas (256, 284 e 302nm) que são atribuídas em grande parte a transição LC do ligante (**t-pzp**) em comprimentos de onda abaixo de 302nm. A banda de absorção entre 332 e 410nm, com o seu máximo em 350nm, é atribuída a transições do estado singleto que contribuem à transição MLCT ( $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ ). A Fig. 5.3(b) apresenta os espectros de emissão do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  a 300K em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetona, clorofórmio e álcool. As transições foram excitadas em  $\lambda_{\text{ex}}=350\text{nm}$  e apresentam máximos em 542 (2,28 eV), 524, 528 e 532 nm, respectivamente. O deslocamento do pico para a região azul observado nos espectros em acetona, clorofórmio e álcool deve ser o resultado do efeito da polaridade dos solventes no complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . A Fig. 5.3(c) apresenta transições de baixa intensidade na região da absorção, as quais foram multiplicadas por um fator  $10^3$  para o espectro em diclorometano (linha tracejada). Uma banda de absorção de menor intensidade observada em 486nm (2,55 eV) para a solução em diclorometano é atribuída ao estado de menor energia do tripleto da transição *MLCT*<sup>[187]</sup>.

A Fig. 5.3(c) apresenta os espectros de emissão do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  a 300K em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , do pó e do filme (espessura de 50nm depositado termicamente em quartzo) com excitação em 350nm. Ao excitar este composto conjugado estamos causando uma distorção da rede local tendo como resposta uma maior interação dos orbitais  $\pi$  do ligante e observando um perfil de banda de emissão de 0,49eV. Por outro lado, pode-se constatar que o complexo não degrada quando é depositado termicamente ( $T\sim 220^\circ\text{C}$ )<sup>\*</sup> e que o perfil da banda é praticamente a mesma em solução ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), no pó e no filme.

As análises do tempo de vida do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  foram feitas a partir de filmes de 50nm de espessura e depositados sobre substratos de silício; os dados foram coletados com excitação a 350 nm e a detecção em 542 nm, que foram ajustados com função bi-exponenciais. Os valores de tempo de vida obtidos são apresentados na Tabela 5.2, juntamente com os resultados de outros complexos para efeitos de comparação:  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ <sup>[16,170,171]</sup>.

---

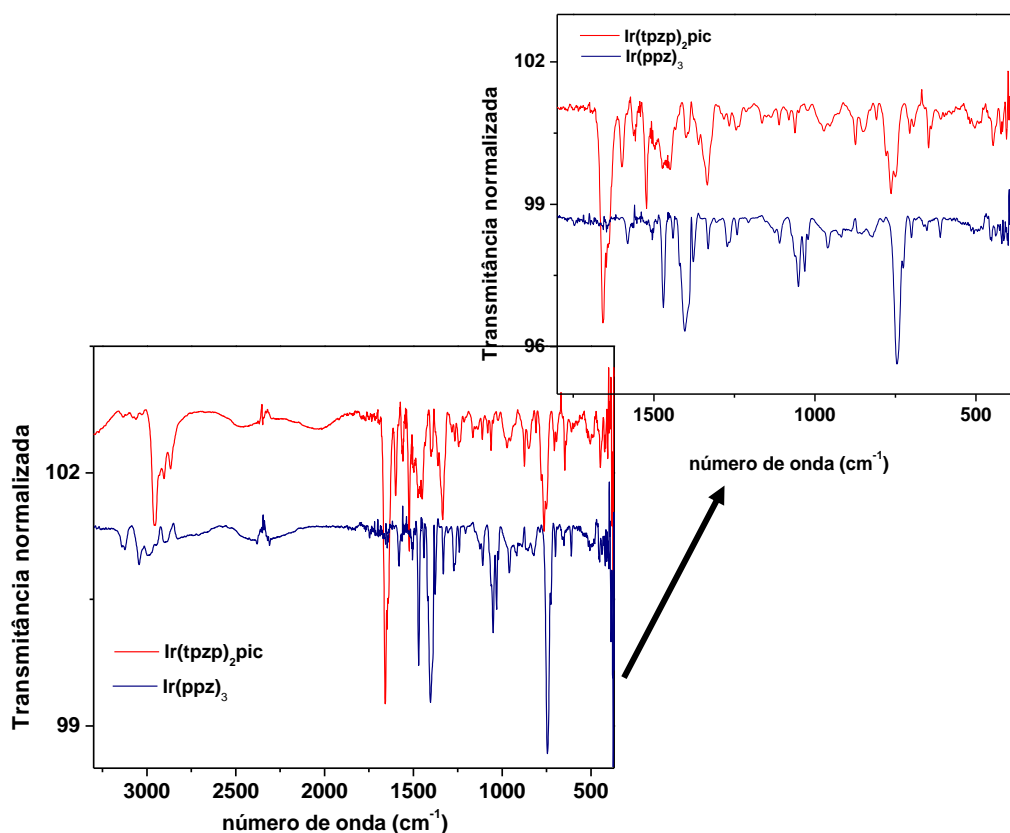
\* Este valor foi obtido medindo a temperatura do cadinho com um termopar durante o processo de deposição térmica do material.

**Tabela 5.2:** Tempo de vida dos complexos a)  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ , b)  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , c)  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  e d)  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ .

Tempo de vida ( $\mu\text{s}$ )	$[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$	$[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$	$[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$	$[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$
$\tau_1$	0,62	0,68	2,1	0,67
$\tau_2$	4,13	2,35	6,3	2,27

Estes resultados demonstram que os tempos de vida dos complexos de Irídio encontram-se na faixa de microssegundos, ou seja, apresentam valores muito menores do que os referentes aos complexos de terra rara <sup>[1,17]</sup>, que se encontram na casa da centena dos microssegundos ou milissegundos. Embora apresentem valores de tempo de decaimento diferentes, ambos os tipos de complexos apresentam fosforescência.

A Fig.5.4 apresenta os espectros *FTIR* dos complexos de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ , e do  $[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$ . Os espectros foram analisados à temperatura ambiente a partir de filmes de 50nm de espessura depositados termicamente sobre substratos de KBr, fazendo-se uso de substratos de KBr para obter a linha base do espectro.



**Figura 5.4:** Espectros *FTIR* de filmes de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ , e  $[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$  com 50nm de espessura depositados termicamente em substratos de KBr.

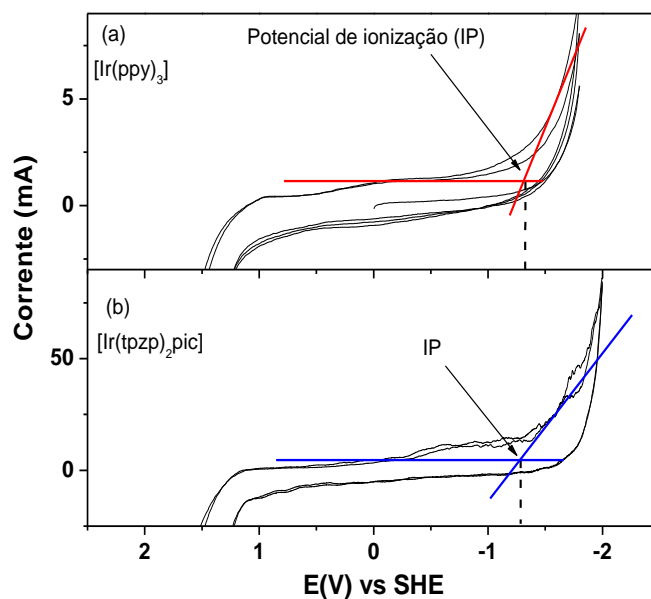
A partir dos espectros pode-se verificar a presença de grupos alcanos, olefinas, alquinos e aromáticos; cujas frequências de vibração estão listadas na Tabela 5.3. Ambos os complexos apresentam modos de vibração em baixa frequência (1600-400  $\text{cm}^{-1}$ ). Por ausência do grupo de olefinas o complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  pode-se considerar uma molécula polar. Esta informação pode-se apreciar nas análises anteriores (Fig.5.3), onde o complexo é dissolvido numa solução polar e seu espectro de emissão é exatamente o mesmo do que o filme.

**Tabela 5.3:** Modos de vibração e frequência do FTIR de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$

Tipo de vibração	$[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu_{\text{CH}}$ , $\gamma_{\text{CH}}$	-	3045, 825
$\nu_{\text{CH}_3}$ , $\nu_{\text{CH}_2}$	2960-2870	2996, 2898
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1658, 1498	-
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	1598, 1450, 1280	1583, 1506, 1440, 1272
$\delta_{\text{CH}_3} + \delta_{\text{CH}_2}$	1467	1471
$\delta_{\text{CH}_3}$	1399-1362	1379
$2\gamma_{\text{CH}}$	1241	1243
Vibrações no plano	1027	1272
$\gamma_{\text{CH}}$	970	750
$\gamma_{\text{CN}}$	972, 763, 706, 1280	790, 745, 701, 1272
Vibrações sensíveis á natureza do radical	1280, 1060, 848, 646, 400	1272, 1051, 856, 653
Vibrações fora do plano	749, 694, 609	961, 825, 745, 611

Para a fabricação dos *PHOLEDs* é preciso conhecer os níveis *HOMO* e *LUMO* dos diversos complexos que podem ser determinados através da técnica de voltametria cíclica combinada com as análises dos espectros de absorção ópticos <sup>[1]</sup>. Na Fig. 5.5 são apresentados dois diagramas de voltametria cíclica dos complexos de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , indicando o potencial de ionização calculado para os dois compostos.





**Figura 5.5:** Voltamograma obtido para a determinação do potencial de ionização dos complexos com respeito ao eletrodo padrão de Hidrogênio (SHE): a)  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  e b)  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ . Em destaque, o ponto onde se determina o *IP*.

A Tabela 5.4 apresenta os valores de *HOMO* dos complexos  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ ,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  determinados através da voltametria cíclica e os valores de *LUMO* obtidos através da soma dos valores do nível *HOMO* e do gap óptico.

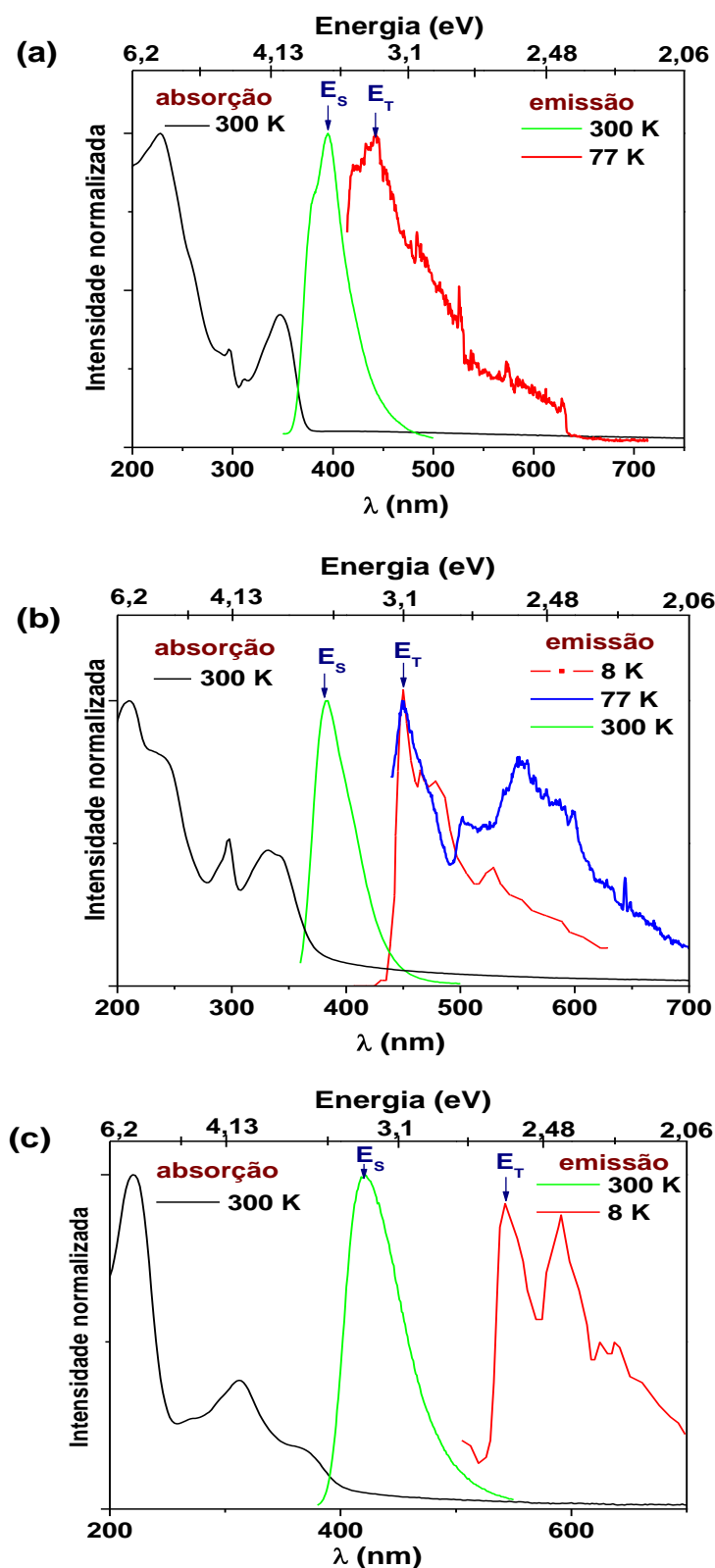
**Tabela 5.4:** Dados dos níveis de energia dos seguintes complexos fosforescentes:  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ ,  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ , e  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ .

	$[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$	$[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ <sup>[16,170]</sup>	$[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$	$[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ <sup>[171]</sup>
<b><math>E_g</math> (eV)</b>	3,35	3,78	2,7	2,41
<b>HOMO (eV)</b>	-5,7	-5,9	-4,92	-5,04
<b>LUMO (eV)</b>	-2,35	-2,12	-2,22	-2,63

### 5.1.2. Caracterização óptica das matrizes

A caracterização óptica das matrizes foi realizada em filmes finos (50 nm de espessura depositados sobre quartzo) e em pó. Na Figura 5.6 são apresentados os espectros de absorção e de emissão dos filmes e do pó à temperatura ambiente e a baixa temperatura de: (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c)  $\alpha$ -NPD. Os espectros de emissão do pó a 8K (Figuras 5.6b e c) foram obtidos da

literatura <sup>[16]</sup>. Os espectros de emissão dos complexos do pó a 77K das Figuras 5.6a e b foram obtidos no laboratório do Prof. Hermi Brito (I.Q.-USP).



**Figura 5.6:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente e baixa temperatura (8 e 77K) de: (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa, (c)  $\alpha$ -NPD. Os espectros de 8K foram obtidos da literatura <sup>[16]</sup>.

Na Tabela 5.5 são apresentados os dados do gap óptico das moléculas, a emissão dos estados singletos ( $E_S$ ) à temperatura ambiente e dos estados tripleto ( $E_T$ ) à baixa temperatura (8<sup>[16]</sup> e 77K).

**Tabela 5.5:** Gap óptico ( $E_g$ ), estado de singlete ( $E_S$ ) e estado do tripleto ( $E_T$ ) das matrizes utilizadas na fabricação dos *PHOLEDs*.

Composto orgânico	$E_g$ (eV) 298 K	$E_S$ (eV) 298 K	$E_T$ (eV) 8 e 77K
Spiro2-CBP	3,4	3,13	2,8
TcTa	3,5	3,23	2,74
$\alpha$ -NPD	3,42	2,95	2,28

Na Tabela 5.5, observa-se que a energia do tripleto do Spiro2-CBP e do TcTa não são muito diferentes, já o  $\alpha$ -NPD apresenta valor muito distinto, o qual, pode afetar os processos de transferência de energia matriz/dopante<sup>[15,16]</sup>.

Na Tabela 5.6 são apresentados os valores do nível *HOMO* destas moléculas, que foram obtidos através da voltametria cíclica e os valores do nível *LUMO*, os quais foram obtidos através da soma do valor do nível *HOMO* ao valor do gap óptico ( $E_g$ ). Os valores da tabela indicam que o Spiro2-CBP possui um nível *HOMO* mais baixa em energia do que o TcTa e o  $\alpha$ -NPD.

**Tabela 5.6:** Valores de *HOMO* e *LUMO* para as diversas matrizes estudadas.

	<i>Spiro2-CBP</i>	<i>TcTa</i> <sup>[190,191]</sup>	$\alpha$ - <i>NPD</i> <sup>[192]</sup>
<b>HOMO (eV)</b>	-6,33	-5,6	-5,75
<b>LUMO (eV)</b>	-2,93	-2,1	-2,3

Com o intuito de fabricar dispositivos orgânicos eletrofosforescentes (*PHOLEDs*) eficientes, a técnica de co-deposição que prevê a dopagem de uma matriz orgânica com um complexo fosforescente<sup>[15,50,51]</sup> foi utilizada neste trabalho. Esta técnica foi implantada nos nossos laboratórios. A seguir a caracterização dos filmes obtidos com esta técnica.

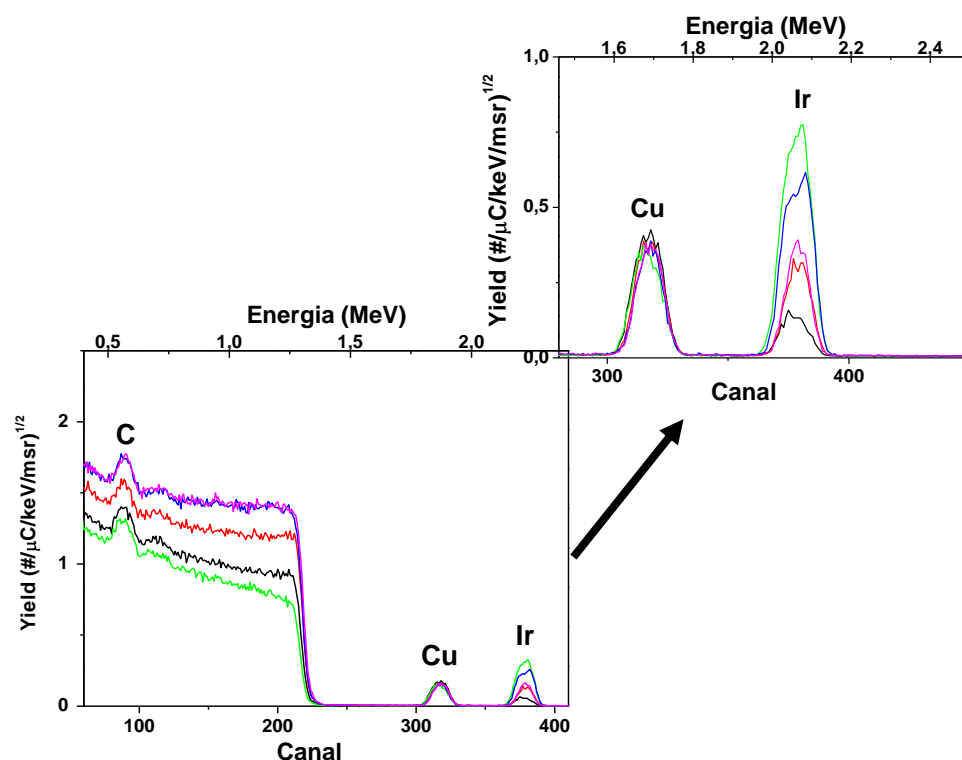
## 5.2. Caracterização da técnica de co-deposição térmica

Duas técnicas de espectroscopia foram utilizadas para caracterizar a co-deposição térmica através da análise dos filmes finos co-depositados. As técnicas de espectroscopia utilizadas foram:

- Espectroscopia de retro-espalhamento de Rutherford (*RBS*)
- Espectroscopia de Fluorescência de raios X (*XRF*)

### 5.2.1. Medida da concentração do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] com a técnica RBS

A técnica de retro-espalhamento de Rutherford (*RBS*) permite determinar diretamente a concentração de um elemento. Com o intuito de medir com precisão a baixa concentração de um dopante fosforescente numa matriz orgânica, foram utilizados filmes de [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:CuPc onde CuPc é a matriz e o complexo de Ir o dopante, com massas moleculares de 576,07g/mol e 654,78g/mol, respectivamente. Geralmente o CuPc não é utilizado como matriz na fabricação dos *PHOLEDs* <sup>[50,51]</sup>, mas neste trabalho, o CuPc foi selecionado devido ao fato de possuir um átomo de Cu facilmente identificável através da técnica *RBS*. Desta forma, filmes de [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:CuPc analisados por esta técnica fornecem dois sinais correspondentes aos átomos de Ir e Cu, os quais podem ser comparados para a determinação da concentração relativa. Para isso, filmes de [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:CuPc de 150nm de espessura com diferentes concentrações relativas de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] foram crescidos sobre substratos de silício e analisados pelo *RBS*. A área de análises foi de 2mm<sup>2</sup> e foi realizado varias análises na mesma amostra. Os resultados indicaram uma homogeneidade do complexo em todo o filme. A Figura 5.7 apresenta os resultados obtidos para estes filmes, cuja ampliação apresenta os sinais de cobre e irídio. Estes espectros ressaltam a diferença de concentração do dopante na matriz das diferentes amostras. As energias de retro-espalhamento do irídio, do cobre e do carbono são de 2; 1,72 e 0,55 MeV, respectivamente.



**Figura 5.7:** Espectros *RBS* dos filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$  co-depositados com diferentes concentrações de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . Na parte superior direita, encontra-se a ampliação da região que apresenta as bandas de Irídio e Cobre.

As curvas foram analisadas através do programa RUMP<sup>†</sup> que fornece o número de átomos de Cu e Ir por unidade de área; cujos resultados são apresentados na Tabela 5.7. A incerteza do número de átomos está associada unicamente ao erro estatístico, no caso da incerteza da razão dos números de átomos de Ir e Cu, deve-se incluir a incerteza do sinal de fundo, o que resulta em um desvio padrão da ordem de  $\pm 0,003$ , como se indica na Tabela 5.7.

Para determinar as concentrações em massa dos átomos de irídio em relação aos átomos de cobre analisados pela técnica *RBS*, a razão Ir/Cu foi multiplicada pela razão das massas moleculares do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  e do CuPc: 654,78 e 576,07g/mol, respectivamente.

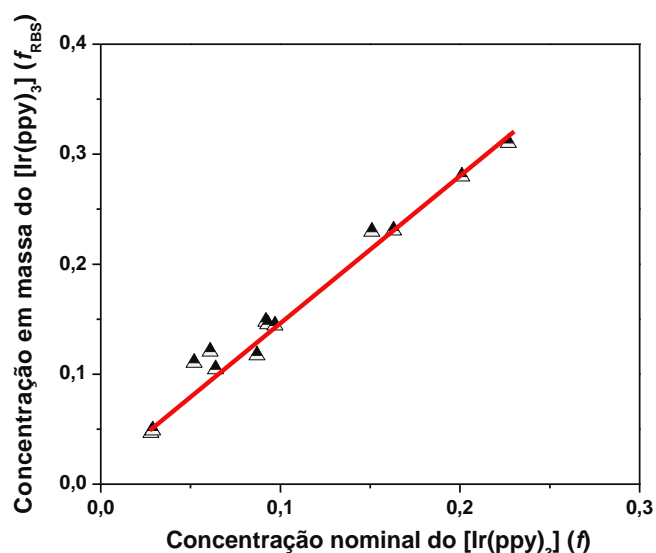
<sup>†</sup> O RUMP é o programa utilizado no laboratório LAMFI (<http://www2.if.usp.br/~lamfi/>)

**Tabela 5.7:** Resultados obtidos na análise dos espectros *RBS* para a determinação do número de átomos de Cu e Ir nos filmes finos co-depositados com diferentes concentração de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em CuPc. O  $f$  é a fração relativa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  determinada com a técnica de co-deposição térmica e  $\varepsilon$  é o erro entre os dados experimentais (Ir/Cu) obtidos com *RBS* em ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ) e  $[g]$  e o  $f$  os dados da técnica de co-deposição.

$f_{[\text{Ir}(\text{ppy})_3]}$ [g]	Cu ( $10^{16} \text{at}/\text{cm}^2$ )	Ir ( $10^{16} \text{at}/\text{cm}^2$ )	Ir/Cu [ $10^{16} \text{at}/\text{cm}^2$ ]	Ir/Cu [g]	$\varepsilon$ (%)
0,028	17,1±0,3	0,70±0,02	0,041±0,001	0,047	40
0,064	20,8±0,3	1,91±0,03	0,092±0,002	0,105	39
0,087	14,7±0,2	1,52±0,03	0,103±0,003	0,117	26
0,097	17,1±0,3	2,17±0,04	0,127±0,003	0,145	33
0,163	17,9±0,3	3,64±0,05	0,203±0,004	0,231	30

A Figura 5.8 apresenta a relação entre a concentração em massa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  determinada pela técnica *RBS* ( $f_{RBS}$ ) em função da fração relativa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  nominal ( $f$ )<sup>‡</sup> determinada através da medida “*in-situ*” do controlador de espessura, para os diferentes filmes finos co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$ . O melhor ajuste foi uma função linear com um  $R^2 = 0,991$  com inclinação de 1,28, indicando que os valores nominais da concentração relativa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  ( $f$ ) são 28% menores de que os valores reais ( $f_{RBS}$ ) no filme  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$ .

<sup>‡</sup>  $f$  corresponde a fração relativa da concentração do dopante  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em uma matriz (por exemplo: Spiro2-CBP) e é determinada através da equação 3.2. Esta equação está relacionada à técnica de co-deposição implantada na câmara de deposição térmica.



**Figura 5.8:** Concentração em massa do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] medido com RBS ( $f_{RBS}$ ) em função da fração relativa do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] nominal ( $f$ ) para filmes co-depositados de [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:CuPc.

### 5.2.2. Medidas da concentração do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] com a técnica XRF

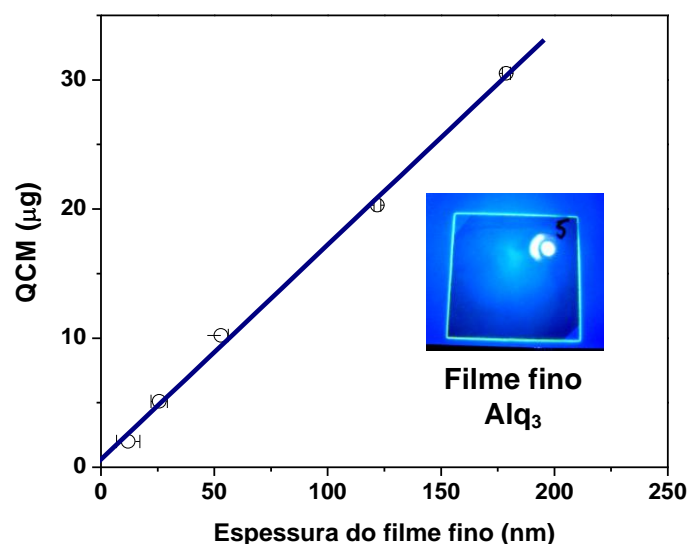
Ao contrário da técnica de retro-espalhamento de Rutherford (*RBS*), a técnica de fluorescência de raios X (*XRF*) não é uma técnica absoluta. Assim se faz necessário o uso de uma curva de calibração para relacionar os dados fornecidos pelas análises com as concentrações efetivas. A calibração ocorre através do número de contagens fornecidas pela técnica *XRF* em função da “quantidade” do elemento, o caso do Iridio e, conseqüentemente, do complexo [Ir(ppy)<sub>3</sub>], presente no filme. O conhecimento da massa do filme co-depositado é fundamental para a obtenção dos resultados através desta técnica.

O desafio para a obtenção de resultados confiáveis foi a realização das medições da “massa” dos filmes depositados, em função dos valores discrepantes fornecidos pelas balanças (seção 4.3). Para esta tarefa se utilizou o método da micro-balança de sensor de quartzo (*QCM*)<sup>[122,123]</sup>, localizado na câmara de deposição seguida da sucessiva pesagem dos filmes numa micro-balança externa de alta precisão. O material selecionado para esta análise foi o Alq<sub>3</sub> (densidade de 1,45 gr/cm<sup>3</sup>) em função de seu baixo custo em comparação ao complexo de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] em estudo. Filmes de diferentes espessuras foram depositados em lamínulas de vidro de (20 x 20 x 0,05 mm<sup>3</sup>). Com ajuda do

monitor de espessura Cygnus<sup>§</sup>, mediu-se “*in-situ*” o valor de espessura (Å), e a variação da frequência (MHz) do quartzo, durante a deposição do filme no substrato. Utilizando a Eq. (4.1) ( $\Delta m_{s-QCM} = \frac{C_{QCM}}{n} \Delta f$ ) foi possível determinar a variação da massa para cada filme depositado, com um desvio padrão de  $\pm 0,007 \mu\text{g}$ , a partir de 5 medições para cada amostra.

A Fig.5.9, relaciona os dados de massa obtidos com as respectivas espessuras dos filmes. Desta forma, obtivemos uma calibração entre a espessura dos filmes e a massa depositada. A relação é linear com um coeficiente angular de 0,17:

$$m_{Alq_3} [\mu\text{g}] = 0,17[\mu\text{g} / \text{nm}] * d[\text{nm}] + 0,6[\mu\text{g}]$$



**Figura 5.9:** Medidas de espessura e massa dos filmes de  $Alq_3$  com o método de QCM em função da espessura do filme. Dentro desta curva a foto de um dos filmes de  $Alq_3$  excitada com lâmpada UV.

### 5.2.2.1. Calibração dos dados

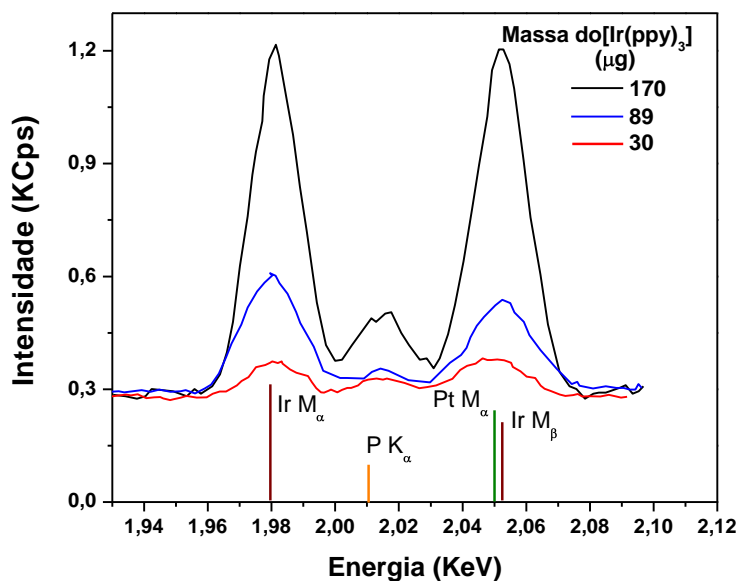
Uma vez realizada a calibração com os filmes de  $Alq_3$ , foi realizada a calibração dos dados XRF dos filmes do complexo  $[Ir(\text{ppy})_3]$  depositados termicamente com diferentes espessuras sobre lamínulas de vidro. O complexo

<sup>§</sup> Para trabalhar com o monitor de espessura Cygnus é preciso inserir antes os parâmetros próprios do material orgânico em estudo, como a densidade, o Tooling Factor e o Z-ratio, como foi indicado no capítulo 3.



de Irídio é facilmente detectável com a técnica de *XRF* devido à presença do átomo de Ir.

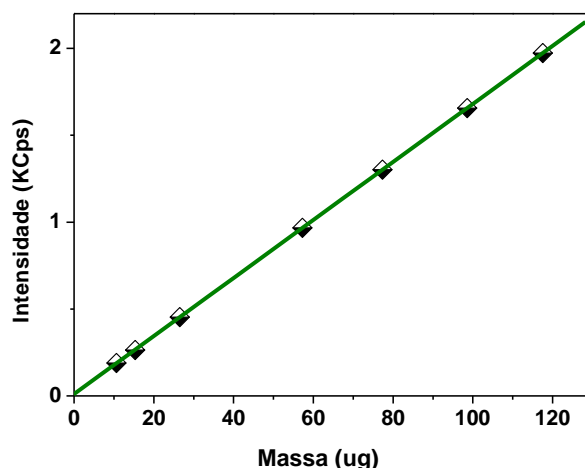
As massas dos filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  foram medidas “*in-situ*” pelo método *QCM* [122,123]. A Figura 5.10 apresenta os espectros de *XRF* para três diferentes massas dos filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , onde é possível observar as linhas  $M_\alpha$  e  $M_\beta$  características do Irídio, com energias de 1,98 e 2,05KeV, respectivamente.



**Figura 5.10:** Espectro de *XRF* dos filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  com três diferentes massas do filme.

A linha  $M_\alpha$  da Platina (2,05 KeV) é atribuída a algum tipo de contaminação no composto de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  e a  $K_\alpha$  do Fósforo (2,01KeV), atribuída ao uso do suporte de KBr, usado para sustentar os filmes no equipamento de *XRF*, também foram observadas. Os espectros de *XRF* das amostras foram analisados utilizando um software específico [193]. Na análise é necessária a subtração do sinal de fundo  $K_\alpha$  do fósforo, além de um ajuste gaussiano das linhas  $M_\alpha$  e  $M_\beta$  do Ir e da linha  $M_\alpha$  da platina.

A Figura 5.11 apresenta a curva de calibração obtida com os dados do *XRF* necessária para realizar as análises quantitativas dos filmes finos co-depositados. A relação entre a massa dos filmes ( $\mu\text{g}$ ) e a intensidade dos picos *XRF* (KCps) é linear. A sensibilidade do equipamento de *XRF* é de 2 eV que corresponde ao limite de detecção de massas de até  $1\mu\text{g}$  do filme de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . Valores abaixo de  $1\mu\text{g}$  estão dentro do erro experimental.



**Figura 5.11:** Curva de calibração massa do filme vs. intensidade do *XRF* do sinal Ir.

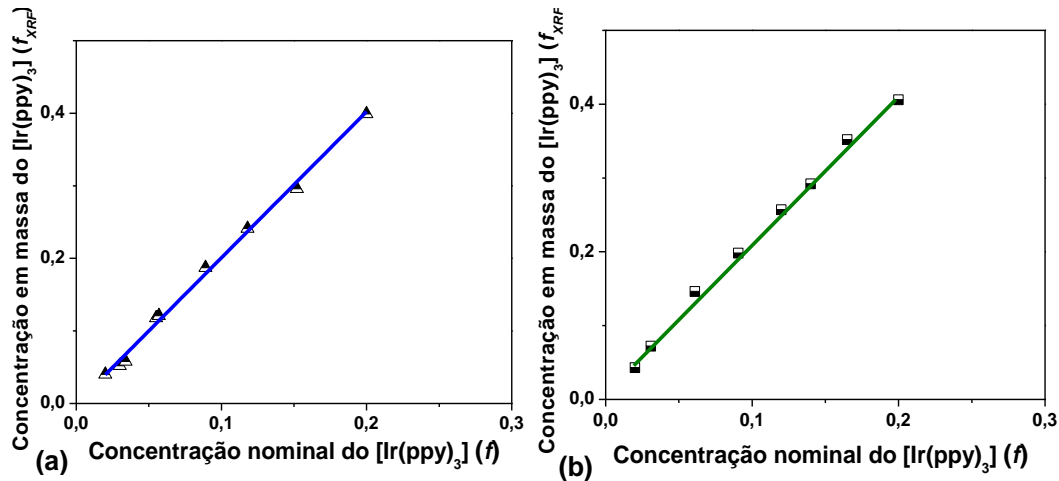
### 5.2.2.2. Análises *XRF* dos filmes co-depositados

Neste caso os compostos utilizados foram o  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  que é o dopante nos dispositivos *PHOLEDs* e duas diferentes matrizes orgânicas: CuPc, já utilizada nas análises com *RBS* e o Spiro2-CBP. Esta última é uma das matrizes típicas usadas na fabricação destes dispositivos.

Os filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$  e  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$  com 150 nm de espessura foram co-depositados termicamente sobre lamínulas de vidro e silício com diferentes concentrações (intervalo de 2 a 25% de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  nas duas matrizes). Os valores das concentrações foram determinados a partir da equação (3.2), do capítulo 3.

Os filmes foram analisados pela técnica de *XRF* depois de serem expostos às condições ambientais por 24 horas. Para obter a concentração em massa do dopante  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  a partir das medidas de *XRF* ( $f_{\text{XRF}}$ ), foi determinada a massa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  nos filmes co-depositados utilizando a curva de calibração Figura 5.11. Em seguida, este valor da massa foi dividido pela massa total dos filmes co-depositados (determinada com o método *QCM*). A Figura 5.12 apresenta a relação entre a concentração em massa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , determinada com a técnica *XRF* ( $f_{\text{XRF}}$ ) e a concentração determinada através da equação (3.2) durante a co-deposição térmica. A Fig.5.12(a) se refere à matriz Spiro2-CBP enquanto que a Fig.5.12(b) refere-se a matriz CuPc.

As linhas *XRF* do cobre, no caso da matriz CuPc, encontram-se em 0,928 KeV e 8,046KeV para as linhas  $L\alpha$  e  $K\alpha$ , respectivamente. Isto indica, que o complexo CuPc não interfere no sinal do *XRF* do Ir (1,98 e 2,052KeV).



**Figura 5.12:** Concentração em massa do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] ( $f_{XRF}$ ) para filmes co-depositados de (a) [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:Spiro2-CBP e (b) [Ir(ppy)<sub>3</sub>]:CuPc. Valores determinados com *XRF* como função da fração relativa do [Ir(ppy)<sub>3</sub>] ( $f$ ) obtida a partir da equação 3.2.

Podemos observar nas Figuras 5.12, que o melhor ajuste dos dados é uma função linear com um  $R^2 = 0,995$  e  $R^2 = 0,998$  para  $x\%[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP e  $x\%[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :CuPc, respectivamente, onde  $x\%$  corresponde a concentração em massa do dopante na matriz. Os ajustes fornecem o mesmo coeficiente angular nos dois gráficos ( $m = 2$ ), o que indica que as medidas de *XRF* de Ir não dependem da matriz orgânica utilizada. Na próxima seção, apresentaremos uma comparação entre os valores de concentração de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] obtidos com esta técnica e através do *RBS*.

### 5.2.2.3. Comparação das técnicas RBS e XRF para a determinação da concentração de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] em filmes co-depositados

Nesta seção realizaremos uma comparação dos resultados obtidos das análises de *XRF* e *RBS* para os filmes co-depositados de [Ir(ppy)<sub>3</sub>]. A tabela 5.8 foi elaborada a partir dos gráficos 5.8 e 5.12b. A primeira coluna corresponde aos valores de concentrações ( $f$ ) de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] na matriz CuPc calculados a partir da equação (3.2) durante o processo de co-deposição. A segunda coluna corresponde aos valores de concentrações de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] na mesma matriz, mas determinadas pelas técnicas de *XRF* ( $f_{XRF}$ ) e *RBS* ( $f_{RBS}$ ). Estes valores são apresentados com os respectivos erros.

Verifica-se que as concentrações relativas de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] medidas com as duas técnicas usadas são sempre maiores daquelas calculadas com a equação (3.2). Contudo, enquanto os valores de  $f_{XRF}$  são sempre cerca de 50% maiores dos valores de  $f$  para todas as concentrações, a diferença entre o valor de  $f_{RBS}$  e

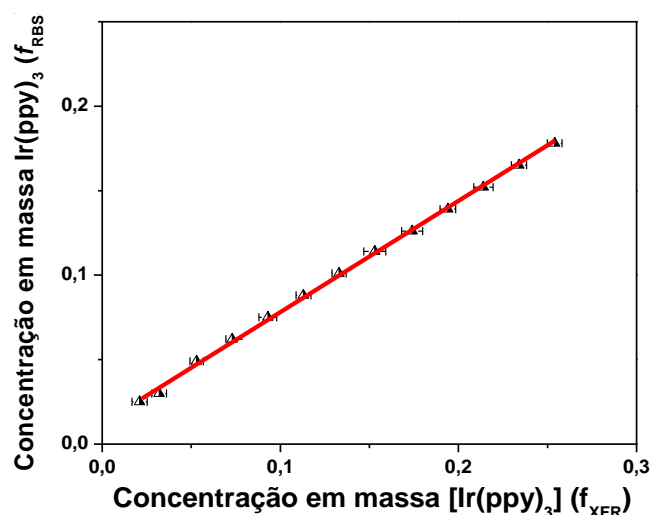
$f$  diminui com o aumento da concentração, passando de 50% (baixa concentração do dopante) para 30% (alta concentração do dopante). Isto pode sugerir que:

- (1) para baixas concentrações de dopante as medidas realizadas “*in-situ*” com o controlador de espessura e a equação (3.2) se tornam muito imprecisas; ou que:
- (2) a técnica de *RBS* fornece o resultado mais próximo do real, já que com o aumento da concentração relativa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  o valor de  $f_{\text{RBS}}$  se aproxima mais do valor de  $f$ .

**Tabela 5.8:** Valores da concentração relativa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  ( $f$ ) comparadas com os valores da concentração em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  obtidas com as técnicas de *XRF* e *RBS* para filmes co-depositados de  $\text{Ir}(\text{ppy})_3:\text{CuPc}$ .

Concentração de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ( <i>QCM</i> ) $f$	Concentração em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$	
	$f_{\text{XRF}} (\pm 0,010)$	$f_{\text{RBS}} (\pm 0,003)$
0,03	0,073	0,062
0,06	0,133	0,101
0,09	0,194	0,139
0,12	0,254	0,178
0,15	0,315	0,216

A Figura 5.13 apresenta os valores de  $f_{\text{RBS}}$  em função dos valores de  $f_{\text{XRF}}$  para filmes finos co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$ . Na figura também são indicadas as barras de erro para a *XRF* relativa à técnica *RBS* para cada concentração em massa do dopante na matriz. A figura sugere um ajuste linear entre valores de concentrações de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  das duas técnicas, com um  $R^2 = 0,998$  e um coeficiente angular de 0,81. O comportamento deste gráfico é uma direta consequência das diferenças entre  $f_{\text{XRF}}$  e  $f_{\text{RBS}}$  com  $f$ , discutidas anteriormente. Além disso, este gráfico pode ser usado como curva de calibração dos dados obtidos com a técnica de *XRF*, a qual é mais acessível nos laboratórios de pesquisa do que a técnica de *RBS*.



**Figura 5.13:** Relação entre os valores de concentração em massa determinados pelas técnicas de *RBS* ( $f_{RBS}$ ) e *XRF* ( $f_{XRF}$ ) para filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$ .

A Tabela 5.9 foi elaborada a partir das Figuras 5.12a e 5.13. A primeira coluna da tabela apresenta os valores das concentrações “ $f$ ” de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP foram obtidos a partir do cálculo com a equação (3.2) dos dados medidos no controlador de espessura “*in-situ*”. Na segunda coluna encontram-se as concentrações de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  na mesma matriz determinadas pela técnica de *XRF* ( $f_{XRF}$ ) e “calculadas” pela técnica de *RBS* ( $f_{RBS-calc.}$ ) utilizando a curva da Figura 5.13. Também é possível observar que os valores medidos de  $f_{XRF}$  são duas vezes maiores que os valores de  $f$  e que os valores de  $f_{RBS-calc}$  seguem o padrão descrito anteriormente.

**Tabela 5.9:** Valores da concentração relativa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  ( $f$ ) comparadas com os valores da concentração em massa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  para filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$  obtidos com as técnicas *XRF* e o *RBS* calculados a partir do gráfico da Figura 5.13.

Concentração de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (QCM) $f$	Concentração em massa do $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$	
	$f_{XRF} (\pm 0,002)$	$f_{RBS-calc}$
0,03	0,060	0,051
0,06	0,120	0,092
0,09	0,181	0,133
0,12	0,241	0,174
0,15	0,302	0,215

Uma vez implantada e caracterizada a técnica de co-deposição térmica iniciou-se a caracterização óptica e elétrica dos diversos PHOLEDs fabricados.

### 5.3. Caracterização óptica do sistema matriz:complexo

Esta seção apresenta os resultados das caracterizações ópticas dos efeitos da dopagem dos complexos de Irídio e de Európio em matrizes orgânicas. Os tipos de complexos (Ir e Eu) apresentam emissão com diferentes princípios físico-químicos [17,57,194-198], resultando em diferentes fenômenos a serem estudados com a estratégia da dopagem física. Finalmente, serão apresentadas as análises da eletroluminescência (*EL*) dos complexos puros e da *EL* do complexo fosforescente dopado na matriz.

#### 5.3.1. Fotoluminescência

Os resultados da caracterização óptica dos filmes co-depositados são divididos em duas partes:

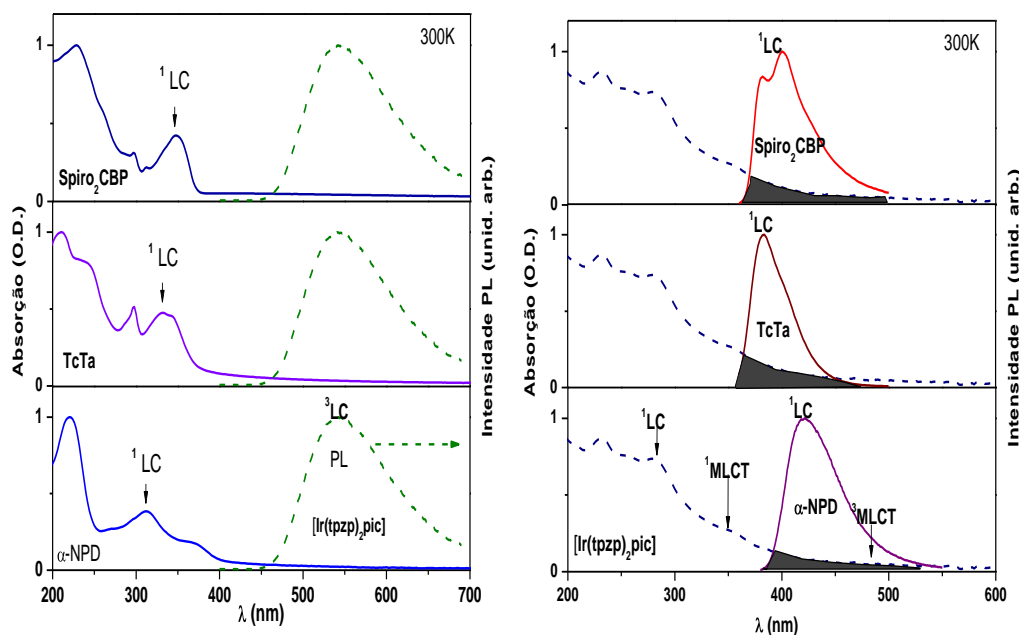
- a) Caracterização de filmes co-depositados dos complexos de Irídio.
- b) Caracterização de filmes co-depositados dos complexos de Európio.

##### 5.3.1.1. Filmes de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] co-depositados em diferentes matrizes

Com o intuito de estudar a melhor matriz orgânica a ser utilizada com o complexo de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic], filmes com 50nm deste complexo e de três matrizes (Spiro2-CBP, TcTa e  $\alpha$ -NPD) foram depositadas termicamente sobre substratos de quartzo previamente limpos.

A matriz TcTa já foi utilizada em outros trabalhos publicados [112,113], enquanto que o Spiro2-CBP é derivado de uma matriz conhecida (CBP) [15,114] mas não existem muitos trabalhos na literatura; já o  $\alpha$ -NPD, normalmente utilizado como um eficiente transportador de buracos, foi inserido neste estudo para fins de comparação.

A Figura 5.14 apresenta os espectros de absorção e emissão destes filmes, obtidos à temperatura ambiente. A linha tracejada refere-se ao complexo de Irídio, enquanto que as linhas contínuas referem-se às matrizes: (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c)  $\alpha$ -NPD. As emissões em 382 e 400nm do Spiro2-CBP, 384nm do TcTa e 421 nm do  $\alpha$ -NPD, são atribuídas aos decaimentos radiativos dos estados excitados  $\pi \rightarrow \pi^*$  do singleto (<sup>1</sup>LC). Por outro lado, a emissão a 542nm do [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] ocorre devido aos decaimentos radiativos dos estados excitados  $\pi d \rightarrow \pi^*$  do tripleto (<sup>3</sup>LC).



**Figura 5.14:** Espectros de absorção e de emissão a temperatura ambiente dos filmes de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  (linhas tracejadas) e (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c)  $\alpha$ -NPD (linhas contínuas).  $^1,^3\text{LC}$  e  $^1,^3\text{MLCT}$  referem-se ao acrônimo do Ligante Central e da Transferência de Carga do Metal para o Ligante dos estados singleto e tripleto, respectivamente.

A partir da Figura 5.14 à direita é possível verificar que a sobreposição entre as bandas de emissão  $^1\text{LC}$  das matrizes e a banda de absorção do complexo de Irídio (região sombreada) é muito maior que a sobreposição entre as bandas de absorção das matrizes e a banda de emissão  $^3\text{LC}$  do complexo de Irídio. Isso indica que o estado de singleto excitado de menor energia ( $S_1$ ) de cada uma das matrizes pode transferir energia para o estado de tripleto excitado de menor energia ( $T_1$ ) do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  através do mecanismo de transferência de energia tipo Förster (interação Coulombiana).

Como visto no capítulo 2, a eficiência da transferência de energia do tipo Förster é descrita em termos do raio de Förster ( $R_0$ ), sendo determinada através da equação 2.16:

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\phi_D}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda$$

Para determinar  $R_0$  é necessário conhecer: 1) os valores do rendimento quântico ( $\phi_D$ ) dos três materiais: Spiro2-CBP, TcTa e  $\alpha$ -NPD, os quais podem ser obtidos da literatura <sup>[199,16]</sup>; 2) o fator de orientação ( $\kappa^2$ ) que corresponde a 2/3 para uma orientação aleatória de um doador-receptor <sup>[3,16]</sup>; 3) o índice de

refração do meio (composto orgânico), para o qual encontra-se na literatura o valor de  $n = 1.7$  [3,16,199]; 4)  $\lambda$  de emissão do dopante (542nm); 5) o coeficiente de absorção molar do dopante ( $\epsilon_A(\lambda)$ ), que foi determinado através do espectro de absorção obtido em solução  $10^{-5}$  mol/L de diclorometano do  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ ; 6)  $F_D(\lambda)$ , que corresponde a intensidade normalizada da emissão das matrizes e, por ultimo, 7)  $N_A$  que corresponde ao numero de Avogadro. Os valores de  $R_0$  do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  em relação às matrizes são apresentados na Tabela 5.10.

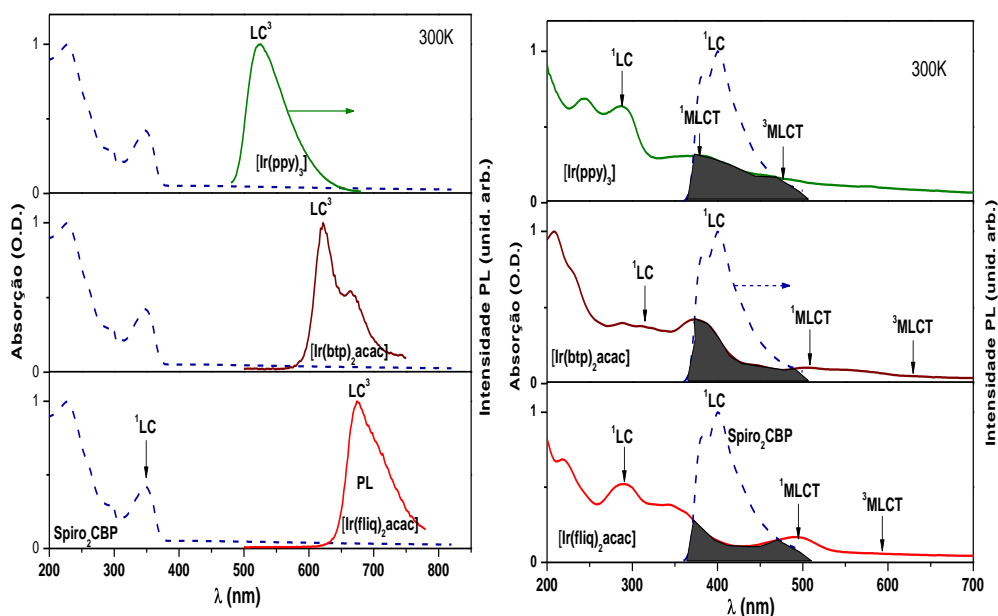
**Tabela 5.10:** Raio de Förster ( $R_0$ ) para a análises da transferência de energia entre Spiro2-CBP, TcTa e  $\alpha$ -NPD e  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . O valor de  $R_0$  do CBP foi obtido da literatura [200].

Matrizes	$R_0$ (nm)
CBP	3,00
Spiro2-CBP	3,02
TcTa	3,07
$\alpha$ -NPD	1,93

Os sistemas TcTa e Spiro2-CBP apresentam valores de  $R_0$  similares e dentro do intervalo de valores determinados pela teoria Förster (entre 1 e 10nm)<sup>[58,201]</sup>. Contudo, para as concentrações utilizadas na Eq.(2.16) e para ter uma eficiente transferência de energia o valor de  $R_0$  deveria ser da ordem de 7,0 – 7,5nm. Isto indica que, no caso dos sistemas TcTa e Spiro2-CBP, existe uma probabilidade um pouco menor de ocorrer transferência de energia do tipo Förster e que a mesma é bastante desfavorecida para o sistema  $\alpha$ -NPD. Estas conclusões estão de acordo com a análises dos espectros da Fig.5.14.

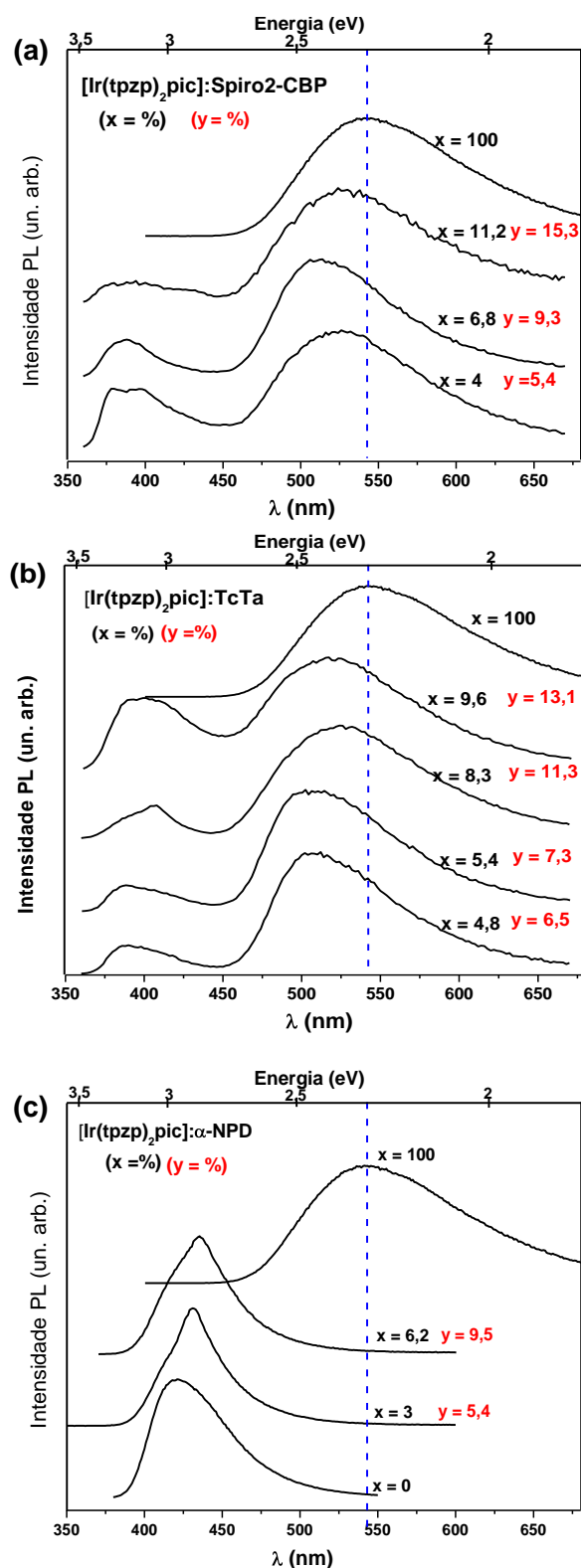
Estamos, também, interessados no comportamento de uma particular matriz, por exemplo Spiro2-CBP, em função de três diferentes dopantes:  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ,  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ , e  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ . Este tipo de análises pode ser útil para entender qual dos complexos fosforescentes possui maior probabilidade de funcionar na matriz escolhida. A Fig. 5.15 mostra os espectros de absorção e emissão à temperatura ambiente dos filmes de Spiro2-CBP (linha tracejada) e dos complexos: (a)  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , (b)  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ , e (c)  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  (linha contínua).





**Figura 5.15:** Espectros de absorção e emissão a temperatura ambiente dos filmes de Spiro2-CBP (linha tracejada) e (a)  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , (b)  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ , e (c)  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  (linha contínua).

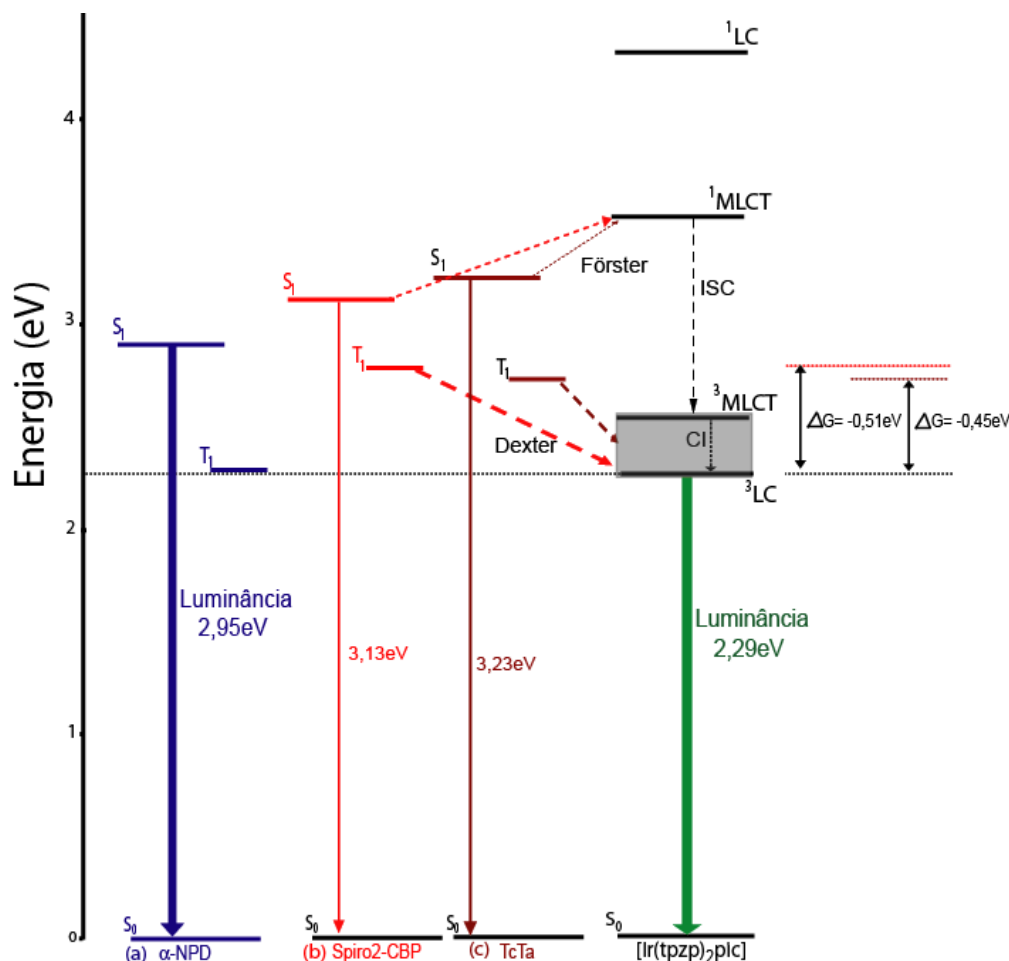
Em todos os três casos é possível observar uma sobreposição espectral entre a banda de emissão do Spiro2-CBP e as bandas de absorção do, (a)  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , (b)  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ , e (c)  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  (regiões sombreadas). Isso é uma clara indicação que o estado excitado de menor energia de singleto do Spiro2-CBP, pode transferir energia para os estados excitados de menor energia de tripleto dos três complexos fosforescentes. Neste caso, a transferência tipo Förster possui um raio  $R_0$  igual a: 12; 8,56 e 2,96nm  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ ,  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ , respectivamente. O valor obtido para o  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  parece indicar que esta molécula fosforescente é a mais apropriada para ser utilizada com o Spiro2-CBP. Para o cálculo destes valores foram utilizados os mesmos parâmetros anteriores. A Fig.5.16 apresenta os espectros de emissão dos filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\text{Spiro2-CBP}$ ,  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\text{TcTa}$  e  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\alpha\text{-NPD}$  que foram excitados com 348, 344 e 310nm, respectivamente. Os filmes possuem espessura nominal de 50nm e concentrações de 4-12% do complexo de Irídio em massa.



**Figura 5.16:** Espectros de emissão dos filmes co-depositados de (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c)  $\alpha$ -NPD com concentrações ( $x$ ) de 4-12% em massa do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . A linha tracejada indica o pico de emissão do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  puro. Os valores em vermelho ( $y$ ) indicam a concentração efetiva determinada através da técnica implementada e discutida na Seção 3.3.3.

Os espectros das Fig. 5.16 (a) e (b) mostram o processo de transferência de energia entre TcTa ou Spiro2-CBP e o complexo de Irídio em função da sua concentração. Pode-se ver que, principalmente no caso do TcTa, existe um valor ótimo de concentração de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  (8,3%) acima do qual o pico de emissão principal inverte a direção do deslocamento. Ao mesmo tempo, na Fig. 5.16 (c), observa-se claramente que, como previsto na análise do  $R_0$ , no sistema  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\alpha\text{-NPD}$  não existe transferência de energia entre matriz e dopante, independentemente da concentração utilizada (3 ou 6,2%).

Na Fig.5.17, são mostrados os níveis de energia dos estados excitados de singleto ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ) e do estado fundamental de singleto ( $S_0$ ) dos sistemas  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:X$ , onde X é: (a)  $\alpha\text{-NPD}$ , (b) Spiro2-CBP e (c) TcTa. Como visto nos espectros anteriores, a transferência tipo Förster é relativamente eficiente entre os estados  $S_1 \rightarrow T_1$   $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  para as duas matrizes (Spiro2-CBP e TcTa). Para o  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  quase 100% da conversão  $ISC$  da transição  $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$  ocorre devido ao forte acoplamento spin – orbita <sup>[16]</sup>. A transição do estado  $T_1$  do Spiro2-CBP e do TcTa para o estado  $T_1$  ( $^3\text{MLCT}$  e  $^3\text{LC}$ ) do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  ocorre pelos processos de curto alcance ou a chamada transferência de energia tipo Dexter que requer uma sobreposição dos orbitais moleculares dos estados de tripleto. A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre estes estados fornece uma indicação para entender se a transferência de Dexter é ou não eficiente nos diferentes sistemas <sup>[50,51]</sup>. Os valores de  $\Delta G$  calculados para os compostos utilizados neste trabalho estão indicados na Fig.5.17. Para as transições  $T_1$  (Spiro2-CBP, TcTa)  $\rightarrow T_1$   $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  os valores de  $\Delta G$  são -0,51 e -0,45eV, respectivamente. De acordo com a teoria discutida no Capítulo 2, e com dados da literatura <sup>[50]</sup>, valores de  $\Delta G$  negativos na faixa entre -0,3 e -0,7eV permitem maximizar a taxa de transferência de energia  $k_F$  e minimizar a taxa de retro-transferência  $k_R$  (Fig.2.4). Por outro lado, valores de  $\Delta G$  positivos ou muito pequenos ( $\sim \pm 0,1\text{eV}$ ) diminuem a eficiência de transferência aumentando a taxa de transferência interna,  $k_R$ . No caso específico estudado nesta tese, podemos ver que os compostos TcTa e Spiro2-CBP seguem esta regra e são bons candidatos para ser utilizados como matrizes para o composto fosforescente  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . Ao contrário, o  $\alpha\text{-NPD}$  possui um valor de  $\Delta G$  de -0.1eV e não é adequado para ser utilizado como matriz para o  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ .



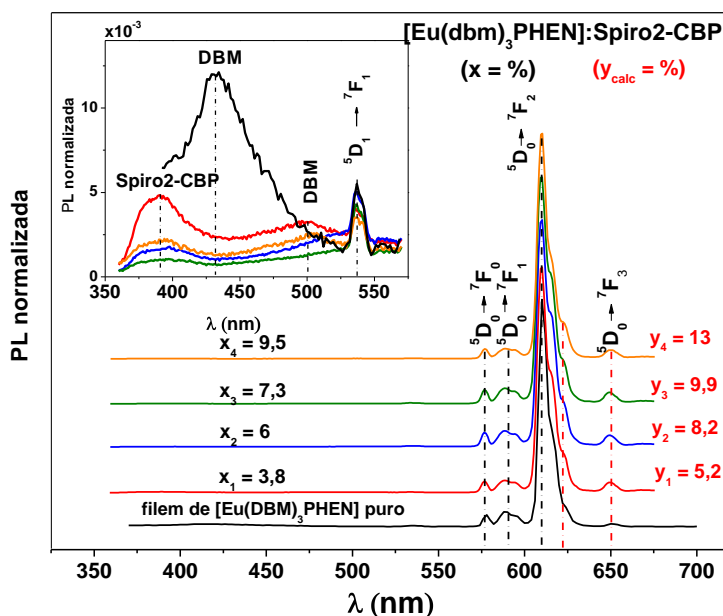
**Figura 5.17:** Esquema de níveis de energia do estado de singleto ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ) excitado e do estado de fundamental do singleto ( $S_0$ ), dos diversos processos de transferência de energia e do processo de emissão de luz no sistema [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:X, onde X é a)  $\alpha$ -NPD, b) Spiro2-CBP, c) TcTa.

### 5.3.1.2. Filmes de complexos beta-dicetona de Európio co-depositados em diferentes matrizes orgânicas

Assim como no parágrafo 5.3.1.1 para os complexos de Irídio, nesta seção vamos a estudar o comportamento das duas matrizes orgânicas: Spiro2-CBP e TcTa utilizando dois complexos beta-dicetonatos de Európio como dopantes, sendo estes: [Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN] e [Eu(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>].

Os filmes foram co-depositados a temperatura ambiente com uma espessura de 50nm e diferentes concentrações do dopante nas duas matrizes. No caso do sistema [Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN]:Spiro2-CBP foi avaliado um número maior de concentrações do dopante para escolher as melhores condições e trabalhar com estas nos outros sistemas em estudo.

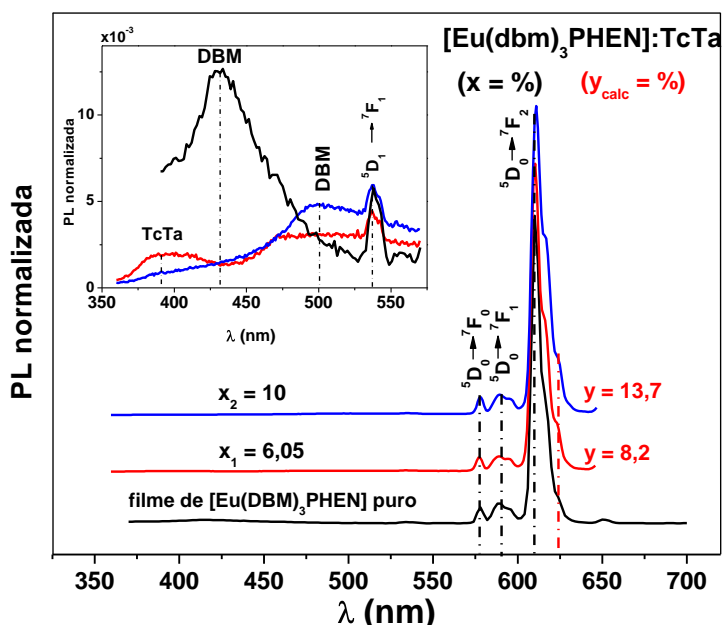
Na Fig.5.18, mostramos os espectros de emissão dos filmes co-depositados  $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$ , sendo  $x\%$  o valor das concentrações em massa do dopante determinadas com a técnica de co-deposição térmica (Seção 5.2.2.3). Estes filmes foram excitados em 348nm. Em todos os espectros são facilmente visíveis as linhas características de emissão do Európio. No detalhe, mostramos um aumento dos espectros de emissão entre 350 e 575nm. Pode-se observar que, para todas as concentrações de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em Spiro2-CBP existe uma contribuição da banda do Spiro2-CBP e uma ligeira contribuição do ligante do complexo lantanídeo (DBM). O aparecimento destas bandas pode ser devido ao tipo de transferência de energia neste sistema. Uma análise mais detalhada será realizada mais adiante.



**Figura 5.18:** Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de  $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$ , onde  $x\%$  é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores obtidos com a calibração da técnica de co-deposição). No detalhe um aumento dos espectros na região 350-575nm para evidenciar a contribuição das bandas da matriz e do DBM.

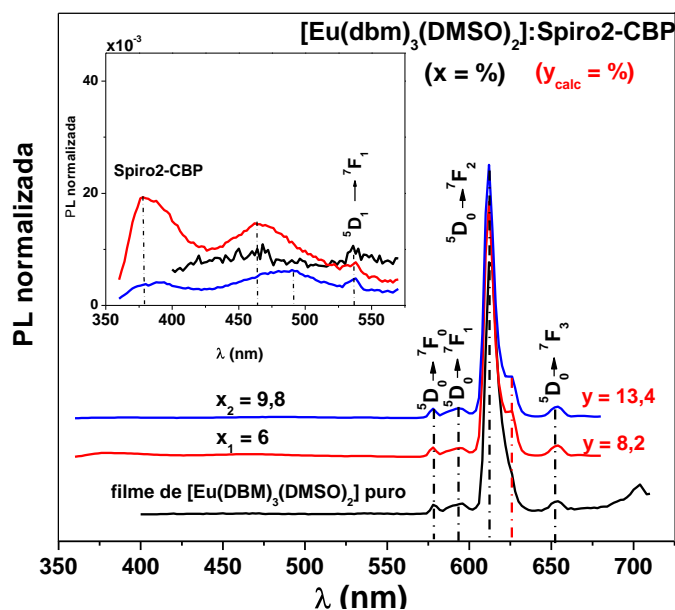
Na Fig.5.19, mostramos os espectros de emissão de filmes do mesmo complexo  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  desta vez utilizado como dopante com duas concentrações diferentes na matriz TcTa e que foram excitadas com 344nm. As considerações feitas para os dados da Fig.5.18 podem ser repetidas para esta Figura. Observamos que, para uma concentração nominal de 10% em massa (que equivale a  $y = 13,7\%$  em massa usando a curva de calibração da secção

5.2.2.3), existe uma contribuição pequena da banda de emissão da matriz, em comparação ao filme que contém 6,05% ( $y=8,2\%$ ). Por outro lado, a contribuição do ligante DBM aumentou passando de 6 a 10%. O mesmo acontecia, de forma menos acentuada, também na matriz Spiro2-CBP. Isso pode ser visto como um limite superior para a dopagem do complexo de Eu neste tipo de matrizes orgânicas.

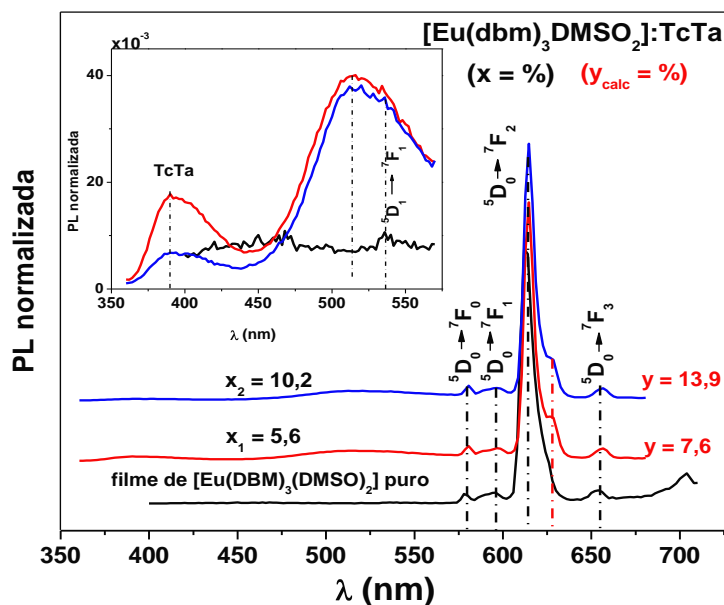


**Figura 5.19:** Espectros normalizados de fotoluminescência (PL) dos filmes de  $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$ , onde  $x\%$  é a concentração em massa do dopante na matriz. As diversas curvas referem-se a diferentes concentrações do complexo de Eu na matriz (em vermelho os valores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

Na Fig.5.20, são mostrados os espectros de fotoluminescência de filmes de  $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]:\text{Spiro2-CBP}$ , sendo  $x\%$  a concentração nominal em massa do dopante na matriz. Neste caso também é possível observar que existe uma contribuição da matriz e do ligante DBM no espectro de fotoluminescência do filme co-depositado.



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



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

Na Fig.5.21, mostramos os espectros de fotoluminescência dos filmes co-depositados de x% $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ :TcTa. No detalhe é indicado o aumento da região 350-575nm. Para este sistema a concentração de 10% ( $y=13,9\%$  em massa) de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$  possui uma contribuição menor da banda de emissão da matriz TcTa que para uma concentração do 5,6% ( $y=7,6\%$  em massa).

Na Fig.5.22 são mostrados os diagramas de energia e os possíveis processos de transferência de energia para os sistemas:

- a)  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ :Spiro2-CBP,
- b)  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ :TcTa,
- c)  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ :Spiro2-CBP e
- d)  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ :TcTa.

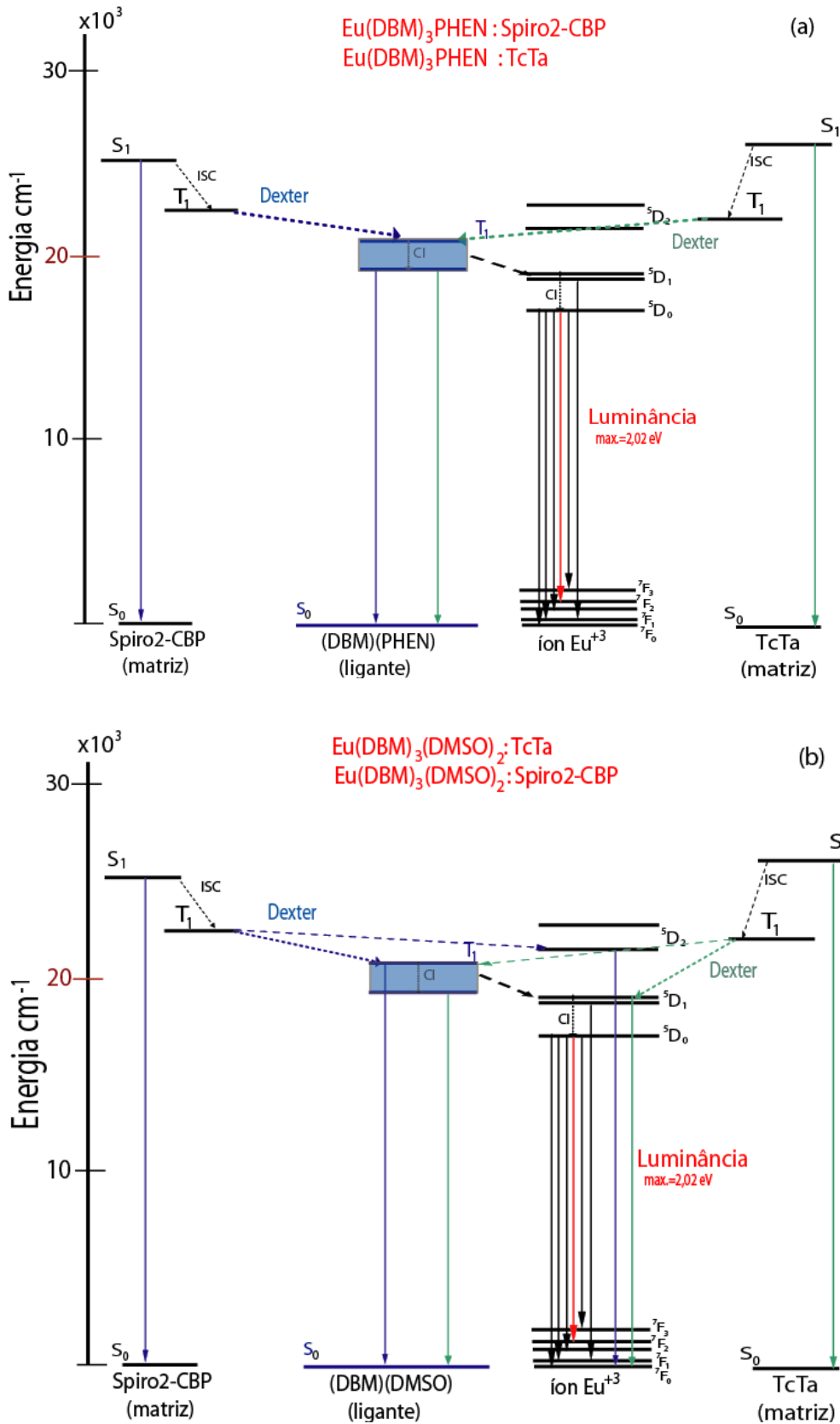
Os valores para os diversos estados dos complexos de beta-dicetonatos foram obtidos da literatura <sup>[57,202,203]</sup>. No caso das matrizes Spiro2-CBP e TcTa, estes valores já foram apresentadas nas seções anteriores.

Analisando os espectros de fotoluminescência das Figuras 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, podemos dizer que:

- a) A utilização da técnica de co-deposição para os compostos beta-dicetonados de Európio permite obter uma redução de emissão das bandas dos ligantes DBM e DMSO. Estas bandas são normalmente observadas nos espectros a baixa temperatura dos complexos, mas também, nos dispositivos OLEDs que os utilizam como camadas “puras” <sup>[211]</sup>
- b) Para baixas concentrações de dopante (complexo de Európio) a contribuição da banda de emissão da matriz (Spiro2-CBP e TcTa) é maior. Em outras palavras, existe uma concentração que otimiza a transferência de energia entre matriz e dopante.
- c) Em todos os casos para estes filmes co-depositados, o perfil da banda em 612nm, associada à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  muda com o aumento da concentração do complexo de Eu na matriz.

A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é chamada de transição hipersensível, que é muito sensível ao ambiente químico do íon  $\text{Eu}^{+3}$ . Esta pode ser uma das razões desta mudança em função da quantidade de complexo de Eu na matriz.





**Figura 5.22:** Diagrama parcial de energia e os processos de transferência de energia por excitação óptica, dos filmes co-depositados de (a)  $[Eu(DBM)_3PHEN]:Spiro2-CBP$ ,  $[Eu(DBM)_3(DMSO)_2]:TcTa$  e (b)  $[Eu(DBM)_3PHEN]:TcTa$ ,  $[Eu(DBM)_3(DMSO)_2]:Spiro2-CBP$ .

### 5.3.2. PHOLEDs

Os resultados obtidos na fabricação dos dispositivos *PHOLEDs* serão apresentados em duas seções:

- Caracterização dos *PHOLEDs* baseados nos complexos de Ir<sup>+3</sup>
- Caracterização dos *PHOLEDs* baseados nos complexos de Eu<sup>+3</sup>

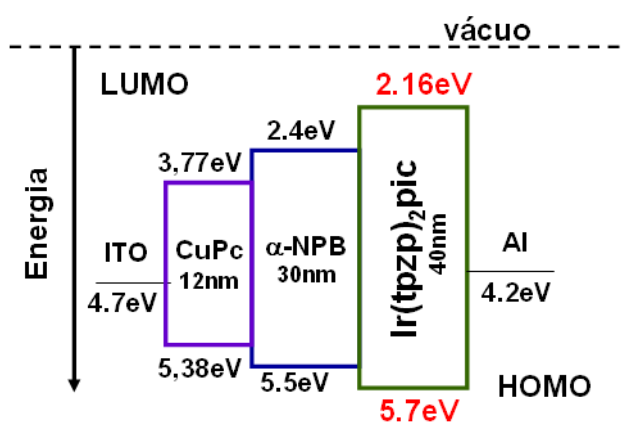
Neste estudo compararemos a luminância (cd/m<sup>2</sup>) e eficiência (lm/W) dos diferentes *PHOLEDs* produzidos em função da camada emissora. Analisaremos também a cor do dispositivo usando o diagrama de cromaticidade CIE. Serão mostrados também espectros de EL, as coordenadas CIE, e algumas fotos dos dispositivos fabricados com as matrizes Spiro2-CBP e TcTa.

#### 5.3.2.1. Caracterização dos PHOLEDs baseados nos complexos de Ir<sup>3+</sup>

Na seção 5.1.1 o material [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] foi analisado do ponto de vista óptico. Nesta seção iremos utilizá-lo para a fabricação de dispositivos eletroluminescentes. O primeiro trabalho foi fabricar um dispositivo utilizando este complexo como camada emissora com a seguinte estrutura (a espessura das camadas encontra-se em nm).

**Dispositivo 1:** ITO/CuPc(12)/α-NPB(30)/Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic(40)/Al(100),

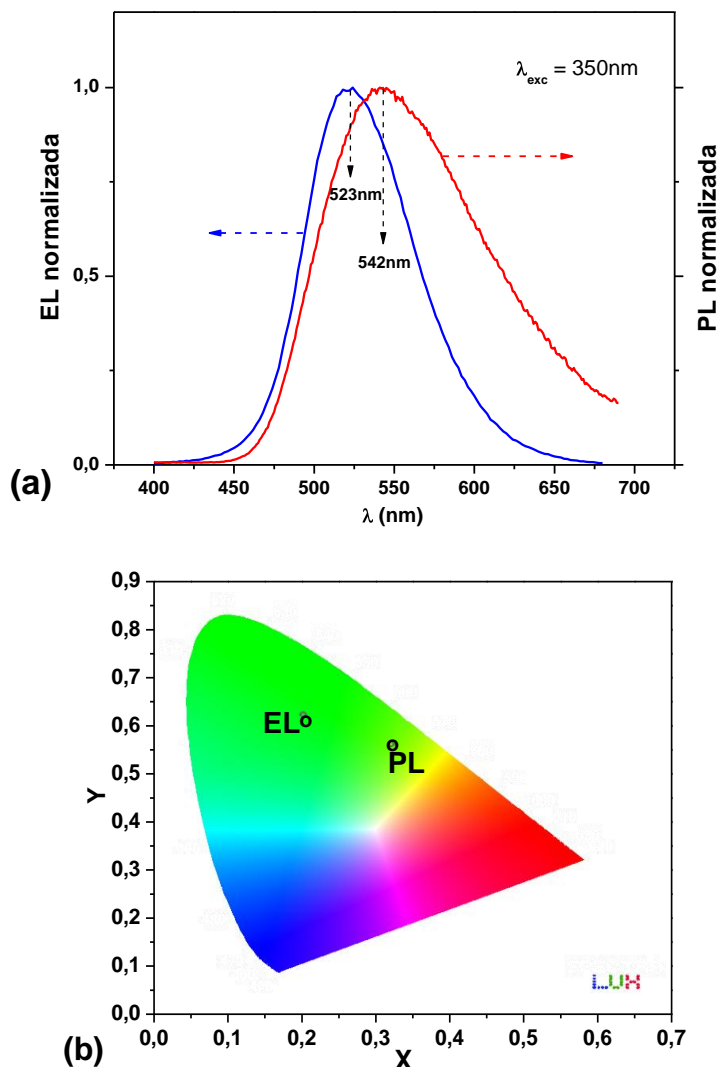
A Fig.5.23 mostra a estrutura do dispositivo no diagrama rígido de bandas de energia. As camadas orgânicas foram depositadas sequencialmente sem quebra de vácuo.



**Figura 5.23:** Estrutura do *PHOLED* de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*.

O ITO foi usado como eletrodo positivo transparente, o alumínio foi usado como eletrodo negativo. A taxa de deposição foi de 0,1 e 0,3nm/s para os orgânicos e o alumínio, respectivamente. A área ativa dos dispositivos foi de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup>. As curvas características da densidade de corrente (J), voltagem(V) e, luminância (L) foram medidas simultaneamente no mesmo dispositivo.

Na Fig.5.24a podemos observar o espectro de eletroluminescência (EL) do dispositivo 1. Na mesma Figura é mostrado também, o espectro de fotoluminescência (PL) do complexo [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic], os dos espectros foram normalizados.

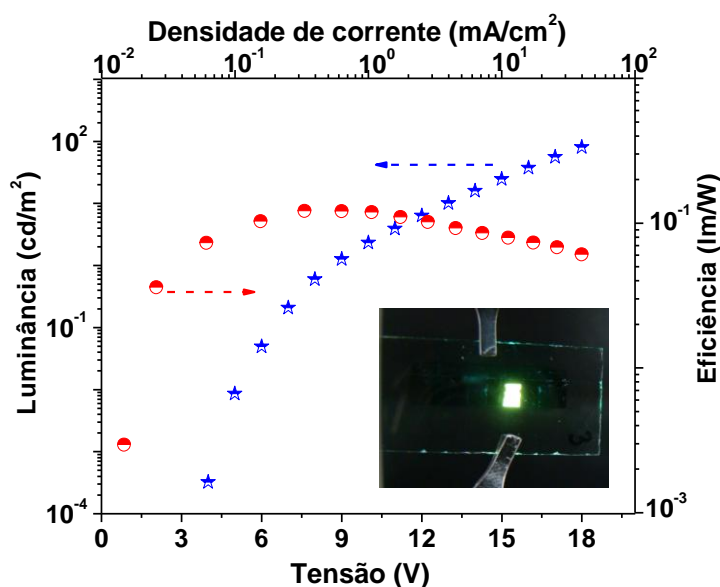


**Figura 5.24:** (a) Comparação entre os espectros de PL do filme de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] e de EL do PHOLED; (b) diagrama de cromaticidade CIE para as emissões de PL e EL.

É fácil ver que existe um deslocamento de cerca de 19nm entre os espectros de EL do dispositivo e de PL do complexo de Irídio. Este deslocamento resulta numa diferença na cor de emissão, como pode ser visto no diagrama CIE da Fig.5.24(b). As coordenadas de EL são  $X = 0,21$  e  $Y = 0,61$ , enquanto que para a PL são  $X = 0,37$  e  $Y = 0,53$ .

O deslocamento observado pode ser devido ao diferente tipo de excitação do complexo de Irídio: óptico no caso do filme e elétrico no *PHOLED*. Isso pode afetar os diversos estados excitados da mistura *MTCL* e *LC*.

Além disso, pode existir um efeito solvatocrômico no estado sólido do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . De fato, já vimos (Fig.5.3) que existe uma diferença de cerca de 19nm entre os picos de emissão do pó e da solução em clorofórmio do complexo de Irídio. Na Fig.5.25 são mostradas as curvas de luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) e de eficiência ( $\text{lm/W}$ ) do dispositivo 1 em função da voltagem aplicada e da densidade de corrente. No detalhe da Figura 5.25 é mostrada a foto de um destes dispositivos. É fácil perceber que após certa tensão aplicada há diminuição da eficiência do dispositivo, passando de  $0,1\text{lm/W}$  a  $8\text{V}$ , para  $0,06\text{lm/W}$  a  $18\text{V}$ . Este comportamento é devido ao efeito de aniquilação dos portadores no estado de tripleto <sup>[16,204,205]</sup> que acontece com o aumento do campo elétrico. Em outras palavras, não adianta aumentar a excitação porque já foi alcançado o limite de recombinação radiativa.



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

Para aumentar a eficiência do *PHOLED* é necessário, então dispersar o complexo fosforescente numa matriz\*\* [14,50,206-208]. Neste caso deve-se usar o processo de co-deposição. Para a caracterização dos *PHOLEDs* usando filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  foram fabricadas as seguintes estruturas (a espessura dos filmes está em nm):

**Dispositivo 2:**

ITO/CuPc(12)/ $\alpha$ -NPB(25)/ $x\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ :Y(50)/BCP(25)/Alq<sub>3</sub>(30)/LiF(0,1)/Al

**Dispositivo 3:**

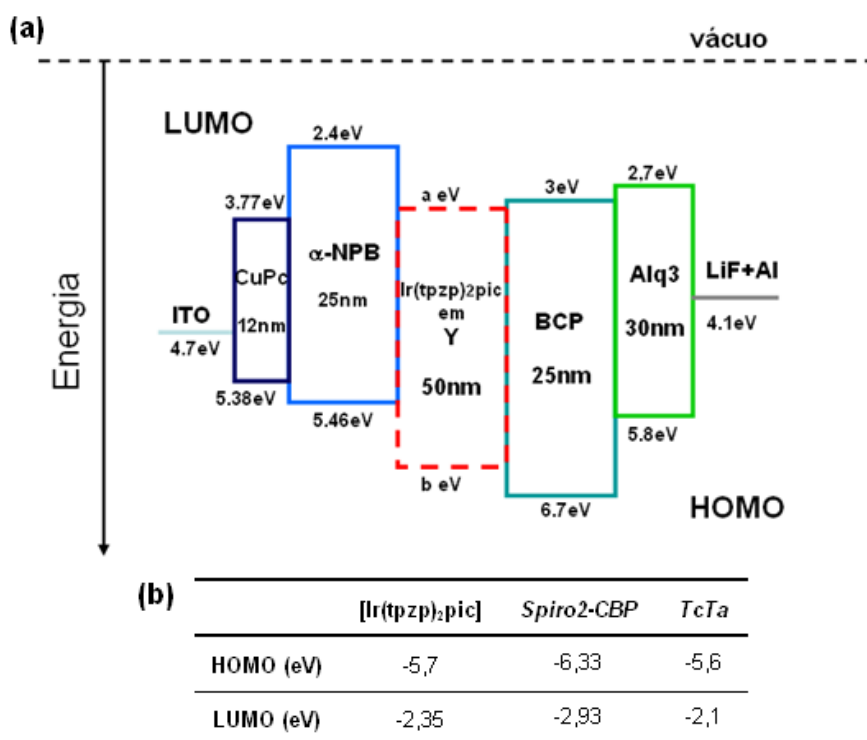
ITO/CuPc(12)/  $x\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ : Y(50)/ BCP(25)/Alq<sub>3</sub>(30)/LiF(0,1)/Al

onde,  $x\%$  representa a concentração em massa do complexo fosforescente na matriz Y, onde Y é: Spiro2-CBP, TcTa e  $\alpha$ -NPD. A primeira estrutura foi usada nos sistemas que possuem como matrizes o Spiro2-CBP e o TcTa; a segunda geometria foi usada para o  $\alpha$ -NPD. As camadas orgânicas foram depositadas sequencialmente tendo uma quebra de vácuo entre a camada de emissão e a camada bloqueadora de buracos (BCP) para os *PHOLEDs* construídos na primeira estrutura. No caso da segunda estrutura, a abertura da câmara de deposição aconteceu entre a camada BCP e a camada transportadora de elétrons (Alq<sub>3</sub>). As taxas de deposição foram de 0,1 e 0,3nm/s para os orgânicos e o alumínio, respectivamente. A área ativa dos dispositivos foi de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup>. As curvas características da densidade de corrente (J), voltagem(V), luminância (L) e EL foram medidas simultaneamente usando os equipamentos que foram apontados no capítulo 4.

Na Fig.5.26 é mostrado o Dispositivo 2 com os valores das bandas de energia das diversas camadas do *PHOLED* do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ :Y onde Y é a matriz: Spiro2-CBP e TcTa.

---

\*\* No apêndice A, apresenta as análises dos filmes finos e *PHOLEDs* de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP com diferentes concentrações do dopante  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  na matriz Spiro2-CBP, os quais concordam com os resultados obtidos na literatura<sup>[14]</sup>.



**Figura 5.26:** (a) Estrutura dos *PHOLEDs* dos  $x\%$  em massa de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\text{Y}$  sendo  $\text{Y}$ : Spiro2-CBP ou TcTa e os valores “a” e “b” variam dependendo do HOMO e LUMO do Spiro2-CBP ou TcTa (Tabela 5.6), no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*, (b) *HOMO* e *LUMO* do complexo e das matrizes.

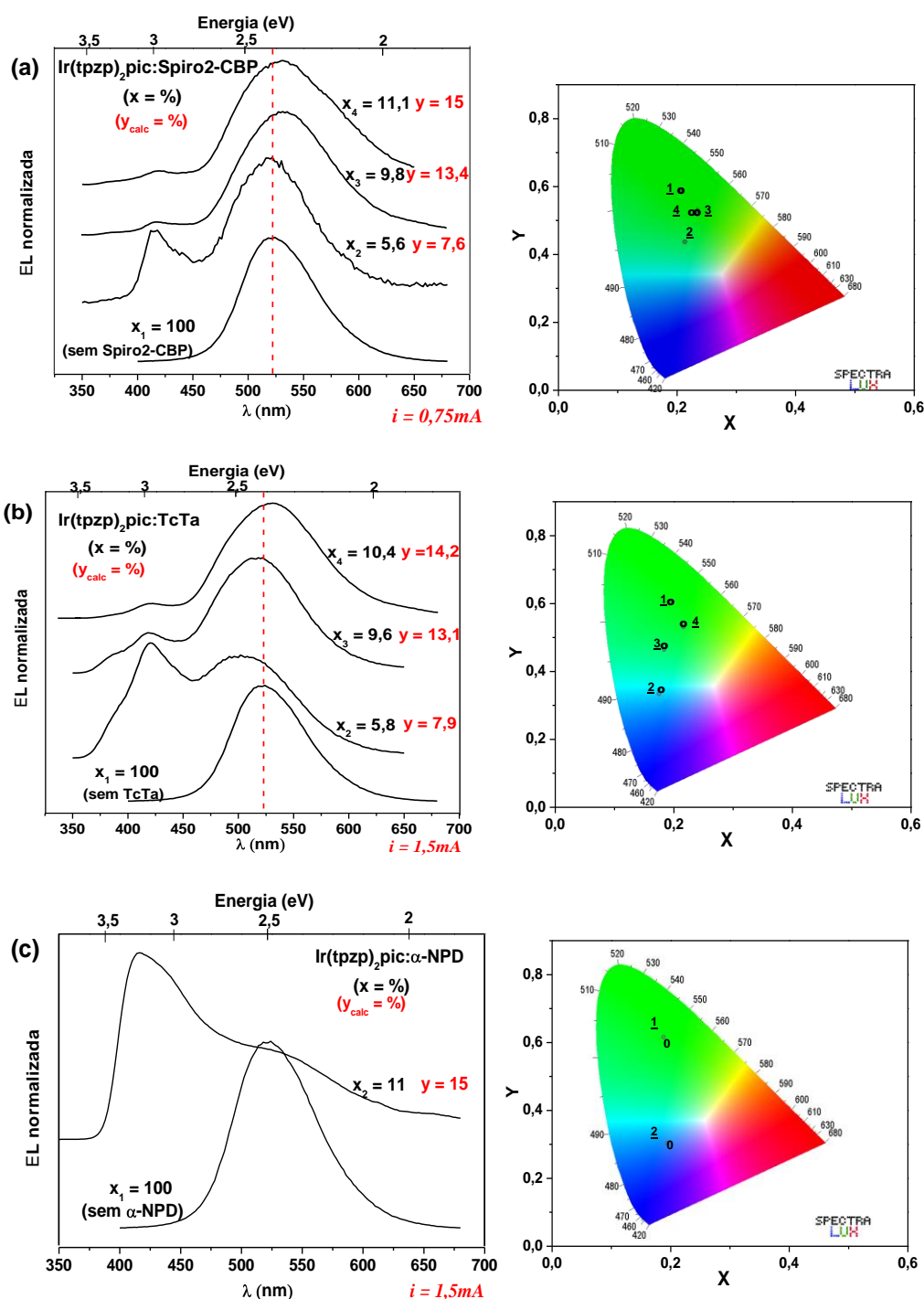
No caso da camada co-depositada os níveis de *HOMO* e *LUMO* que predominam são as da matriz e os valores de “a” e “b” variam dependendo da matriz usada (Tabela 5.6). Esta variação poderá afetar a eficiência do dispositivo, no que diz a respeito, principalmente, da injeção de portadores (barreira de potencial). Na Fig.5.27, são mostrados os espectros de eletroluminescência (EL) e o diagrama de cromaticidade CIE para um determinado valor de corrente, dos dispositivos com as seguintes camadas emissoras: (a)  $x\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\text{Spiro2-CBP}$ , (b)  $x\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\text{TcTa}$  e (c)  $x\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\alpha\text{-NPD}$ . Os valores de  $y$  (em vermelho) nos espectros de EL correspondem aos valores da concentração de dopante na matriz utilizando o procedimento de calibração da seção 5.2.2.3.

Observando a Fig.5.27(a) é possível ver que o melhor desempenho em termos de transferência de energia acontece por uma concentração nominal de  $11\%[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  na matriz Spiro2-CBP. De fato neste caso, a contribuição de outras bandas (em 380 e 430nm) é menor. Em particular, a banda de 430nm

associada a emissão da camada nos fornece uma indicação que a recombinação está acontecendo, na camada do  $\alpha$ -NPB. O mesmo acontece na Fig.5.27(b) onde, agora, a melhor concentração é a de 10,4% de  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  em TcTa. Como no caso anterior, para concentrações menores (por exemplo, 5,8%) a contribuição do  $\alpha$ -NPB (430nm) é muito evidente e afeta a cor do dispositivo.

Neste caso, uma boa parte da recombinação acontece na camada deste material. Com o aumento da concentração de dopante na matriz, aumenta a contribuição dos níveis *HOMO* e *LUMO* do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  em relação aos da matriz. Em outras palavras, observando o esquema de bandas da Fig.5.26, o aumento da concentração de dopante resulta em uma diminuição das barreiras de potencial para os portadores de carga positivas (buracos). Estas barreiras que, para baixas concentrações de dopante coincidem praticamente com os níveis de energia da matriz (Tabela 5.6), com o aumento da dopagem diminuem na direção dos níveis *HOMO* e *LUMO* do complexo de Iridio (Tabela 5.4). O pequeno deslocamento para o vermelho que se observa nos espectros de EL da Fig.5.27(a) e b para maiores concentrações de dopante pode ser atribuído a um efeito estrutural ou de polarização da molécula dopante (fosforescente) quando é introduzida na matriz<sup>[16]</sup>.

O fenômeno se observa tanto na matriz Spiro2-CBP e TcTa. Finalmente, analisando os espectros da Fig.5.27(c) é possível constatar que no sistema  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]:\alpha\text{-NPD}$  não acontece nenhum processo de transferência de energia da matriz para o dopante. O que se observa é uma simples sobreposição de bandas de emissão do  $\alpha$ -NPD e do  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  cuja intensidade depende da sua concentração.

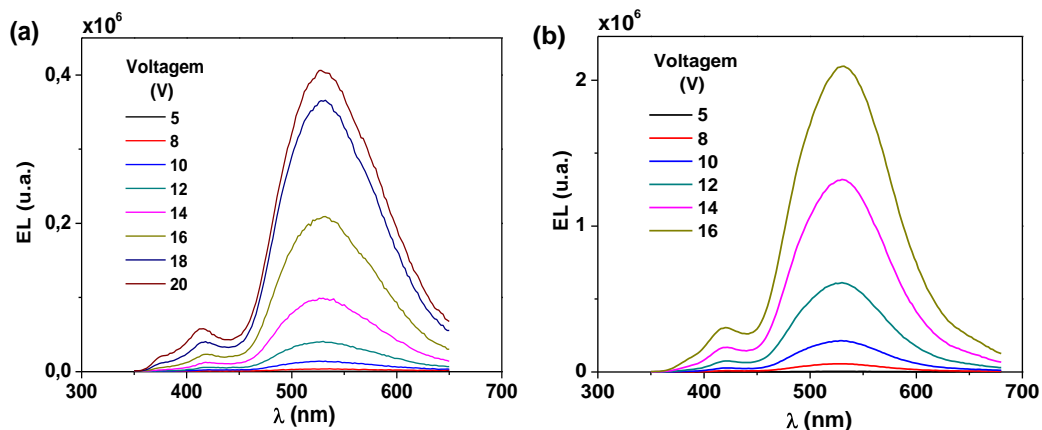


**Figura 5.27:** Espectros de EL e diagramas de cromaticidade CIE dos dispositivos PHOLEDs de [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] dopado em (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa e (c) α-NPD com diferentes concentrações em massa.

Na Fig.5.28 são mostrados os espectros de EL, em função da tensão aplicada, dos PHOLEDs baseados em [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic] em Spiro2-CBP (a) e em TcTa (b) para os valores de concentração de dopante otimizadas: 11,1% no primeiro caso e 10,4% no segundo. É evidente que o PHOLED baseado na



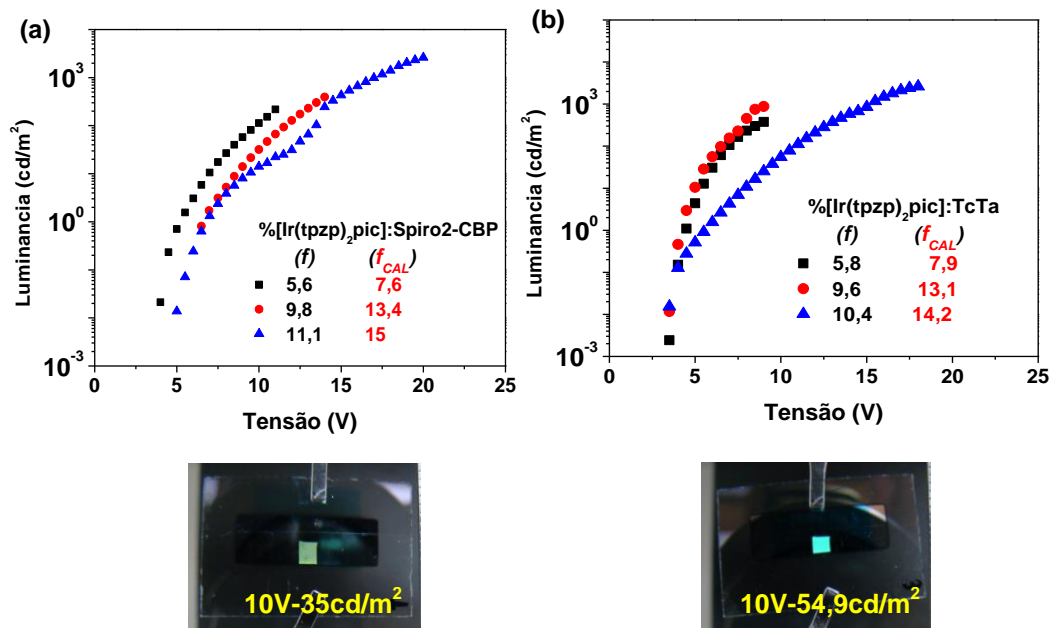
matriz TcTa possui um melhor desempenho e atinge intensidades maiores de emissão com menores tensões (melhor eficiência).



**Figura 5.28:** Espectros de eletroluminescência em função da tensão aplicada para os PHOLEDs de (a) [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:Spiro2-CBP e (b) [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:TcTa.

A Fig.5.29 mostra a luminância em função da voltagem (L-V) dos diferentes dispositivos fosforescentes de x%[Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:Y, onde Y é (a) Spiro2-CBP, (b) TcTa. Abaixo de cada curva L-V encontra-se a foto do melhor dispositivo fabricado junto com o valor da respectiva luminância.

Na Fig.5.29, podemos observar que entre todas as curvas L-V, as melhores em luminância são as que possuem a melhor concentração do dopante na matriz, que se encontrou nos resultados da EL. Na foto (Fig.5.29(a)), mostramos que para uma tensão de 10V se tem uma luminância de 35cd/m<sup>2</sup>, no entanto para a foto da Fig.5.29(b), temos 54,9cd/m<sup>2</sup> para a mesma tensão aplicada. Isso quer dizer que apesar de ter as mesmas coordenadas de cromaticidade nos dois dispositivos, se observa que o melhor é o dispositivo que possui a matriz TcTa.

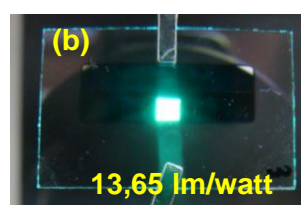
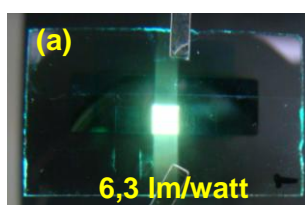
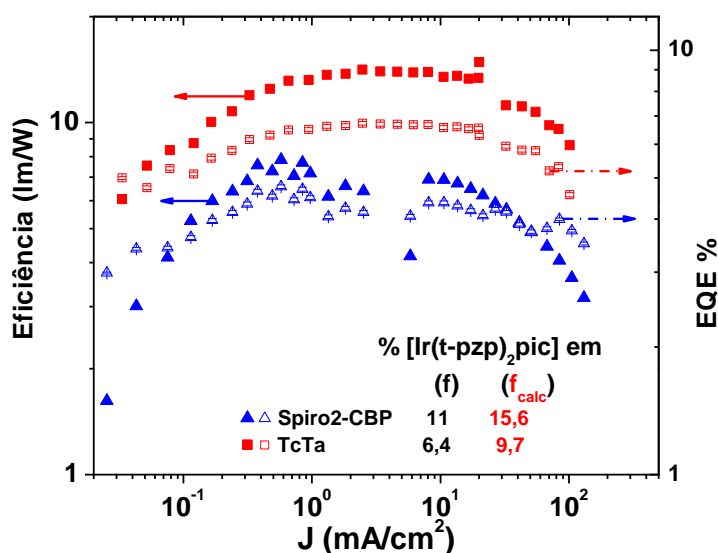


**Figura 5.29:** Características L-V dos PHOLEDs baseados em %x[Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:Y, onde Y é (a) Spiro2-CBP e (b) TcTa. Os valores em vermelho são os valores efetivos da concentração do dopante calculados usando a calibração da seção 5.2.2.3. Abaixo de cada curva L-V é mostrada a foto do melhor dispositivo a baixa tensão e sua respectiva luminância.

Utilizando os dados experimentais a nossa disposição é possível desenhar o gráfico da eficiência em lm/W dos melhores dispositivos fabricados baseados em [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:Spiro2-CBP e [Ir(t-pzp)<sub>2</sub>pic]:TcTa em função da densidade de corrente do dispositivo. O gráfico é mostrado na Fig.5.30.

Na mesma Figura é indicada, também (eixo da direita), a eficiência quântica externa (EQE) dos 2 tipos de *PHOLEDs*. Para o cálculo da EQE foram utilizados alguns dados da literatura <sup>[50,209,210]</sup>. A Fig.5.30 mostra claramente que o melhor dispositivo é aquele baseado na matriz TcTa. Com o mesmo valor de densidade de corrente (5mA/cm<sup>2</sup>) o *PHOLED* baseado no TcTa possui um valor de EQE que é cerca de 45 -50% maior do mesmo dispositivo baseado no Spiro2-CBP.

A Tabela 5.11 resume estes resultados.



**Figura 5.30:** Curvas de eficiência em (lm/watt) e de eficiência quântica externa (EQE) dos melhores *PHOLEDs* baseados em  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  em Spiro2-CBP e TcTa. Abaixo do gráfico são mostrados as fotos dos dois tipos de *PHOLEDs* para uma mesma densidade de corrente de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ .

**Tabela 5.11:** Resumo dos resultados para os *PHOLEDs* baseados no  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$ . Os valores foram medidos para uma densidade de corrente de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Matriz	% em massa de $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$	Coordenadas CIE (x,y)	Luminância ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	Eficiência (lm/W)	EQE (%)
Spiro2-CBP	x = 11,1 (y = 15)	0,27; 0,52	245	6,3	4,36
TcTa	x = 10,4 (y = 14,2)	0,25; 0,52	583	13,4	6,57

### 5.3.2.1.1. PHOLEDs baseados em $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$

Nesta seção mostraremos os resultados da fabricação de *PHOLEDs* baseados no complexo  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$ . A fotoluminescência deste composto quando dissolvido em solução acontece na região do azul ( $430\text{nm}$ )<sup>[182,186]</sup> e é mais intensa que a fotoluminescência do  $[\text{Ir}(\text{ppz})_3]$  cujo ligante **ppz** é usado como ponto de partida para a síntese do **t-pzp**. Espera-se, então que o  $[\text{fac-Ir}(\text{t-}$

bupzp)<sub>3</sub>] possa ser usado para fabricar *PHOLEDs* com emissão no azul mais eficientes do que o [Ir(ppz)<sub>3</sub>]<sup>[178-181]</sup>.

Devido a pouca quantidade de material a nossa disposição, foram fabricados somente *PHOLEDs* baseados no [fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>] dopado na matriz Spiro2-CBP com diferentes concentrações. Não foi possível, por exemplo, realizar uma análise da fotoluminescência dos filmes deste complexo.

As arquiteturas dos dispositivos foram às seguintes (a espessura esta em nanômetros)

**Dispositivo 4:**

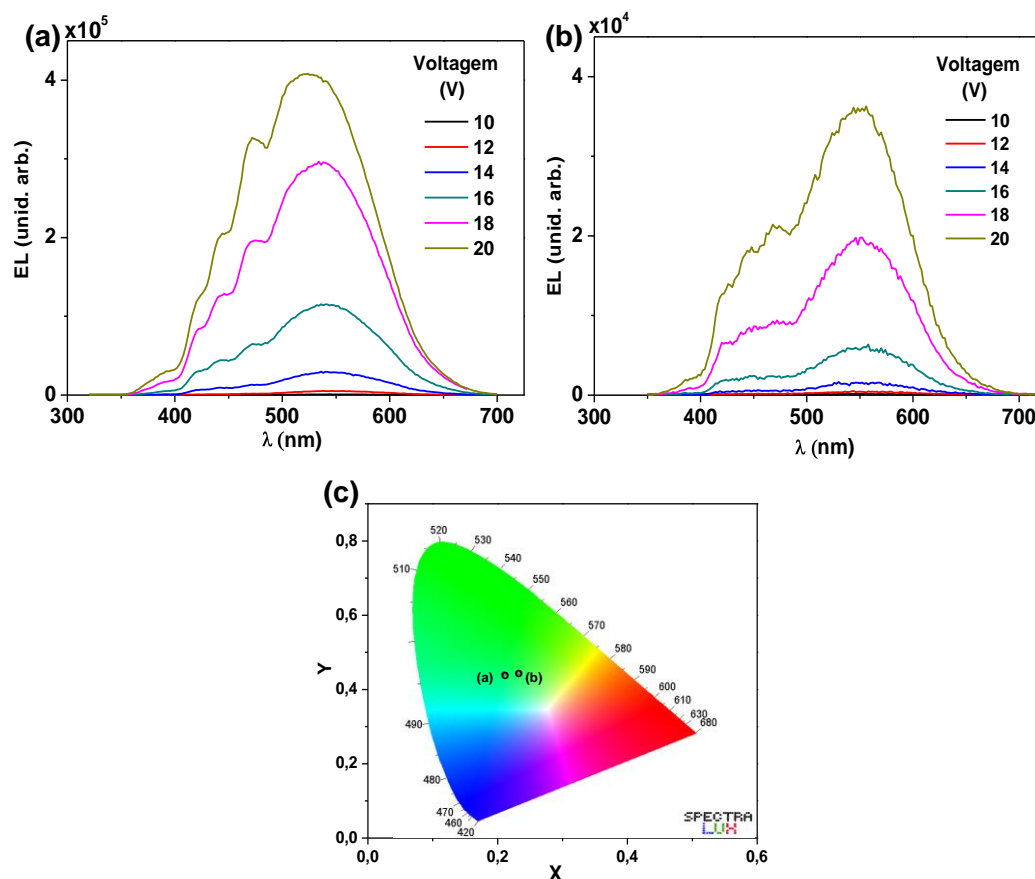
ITO/CuPc(13)/MTCD(20)/8%[fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>]:Spiro2-CBP(35)/BCP(30)/Alq<sub>3</sub>(30)/Al

**Dispositivo 5:**

ITO/CuPc(13)/MTCD(30)/14%[fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>]:Spiro2-BP(35)/BCP(42)/Alq<sub>3</sub>(15)/Al

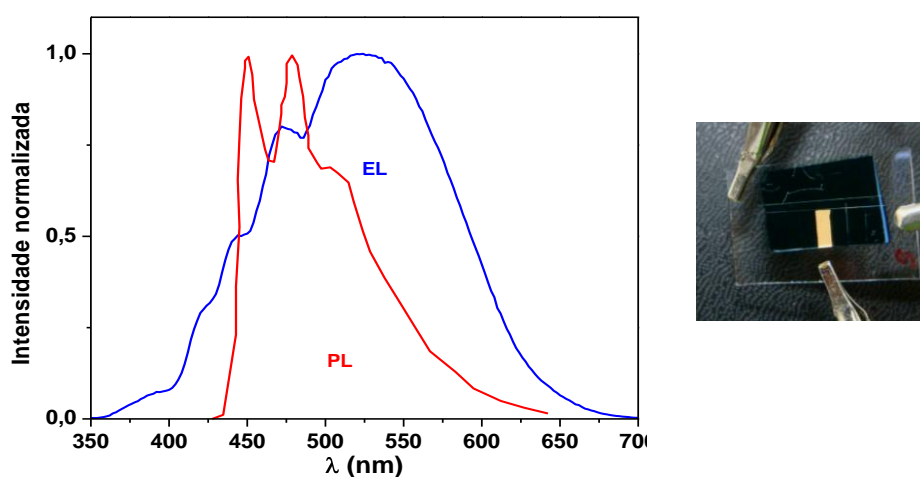
Aqui o composto MTCD é utilizado no lugar do  $\alpha$ -NPB pelo fato de não possuir eletroluminescência e não “poluir” os espectros de emissão<sup>[211]</sup>.

Na Fig.5.31 são mostrados os espectros de EL dos dispositivos 4 e 5 em função da tensão aplicada. Na parte inferior se indica o diagrama de cromaticidade CIE para os espectros de EL dos dispositivos para uma tensão de 20V. Na figura observa-se que, os espectros de EL do *PHOLED* de [fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>]:Spiro2-CBP, são muito largos cobrindo uma região que vai de 400 até 650nm. Além disso, a emissão é centrada na região de (550-580nm).



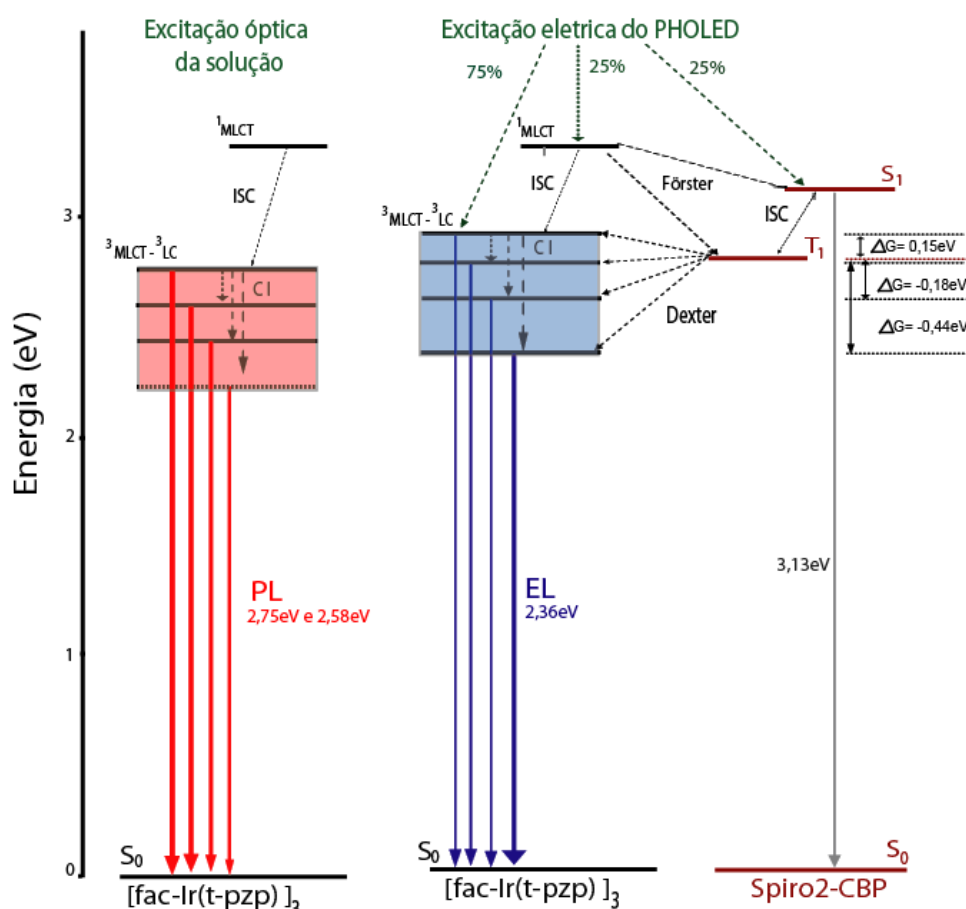
**Figura 5.31:** Espectros de EL dos *PHOLEDs* (a) 8%[Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>]:Spiro2-CBP e (b) 14% [Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>]:Spiro2-CBP em função da tensão aplicada. Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE para os espectros de EL a 20V de (a) e (b).

Na Fig.5.32 mostramos o espectro de PL do complexo [fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>] em solução de diclorometano ( $10^{-5}$  mol/L)<sup>[186]</sup> e o espectro de EL do dispositivo 4.



**Figura 5.32:** Comparação entre os espectros de PL do [fac-Ir(t-bupzp)<sub>3</sub>] em solução de diclorometano ( $10^{-5}$  mol/L)<sup>[186]</sup> e da EL do dispositivo 4. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente. Na direita a foto do dispositivo a 18V.

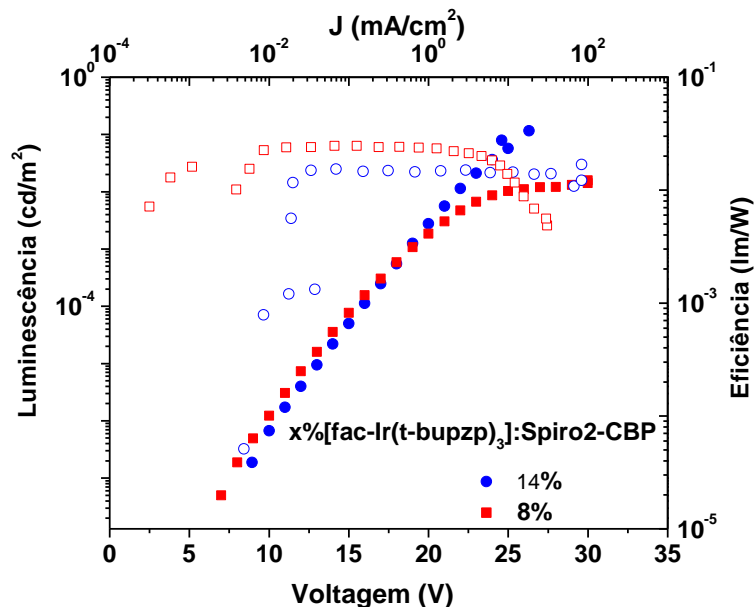
A banda de emissão do dispositivo 4 é muito larga e não está centrada no azul como esperado. Comparando esta emissão com a fotoluminescência do  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupz})_3]$  (em vermelho na figura) é possível ver que algumas das emissões de tripleto são presentes (por exemplo, em 450 e 480nm), mas estão sobrepostas à emissão mais intensa em 530nm. Esta banda é parecida com aquela do complexo  $[\text{Ir}(\text{t-pzp})_2\text{pic}]$  e pode ser atribuída a emissão LLCT (ligand to ligand charge transfer) <sup>[186]</sup>. Isto pode ser explicado pelos baixos níveis de energia LUMO do “pic” no complexo que facilitam a transferência de carga do “t-pzp” ao “pic”. Uma outra possibilidade seria uma mudança introduzida durante a síntese (muito complicada) do complexo  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupz})_3]$ . Uma última possibilidade estaria relacionada ao tipo de excitação (óptica ou elétrica), como mostrado na Fig.5.33. De fato, no caso da excitação elétrica existem as contribuições das transferências tipo Förster e Dexter provenientes da matriz para o dopante. Estas transferências podem aumentar a intensidade da banda em 530nm em comparação das bandas em 450 e 480nm.



**Figura 5.33:** Diagrama de energia e processos de transferência de energia por excitação óptica e elétrica do  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupz})_3]$  em solução de diclorometano ( $10^{-5}\text{ mol/L}$ ) <sup>[186]</sup> e da EL do dispositivo 4, respectivamente.

Finalmente, o pequeno ombro em 400nm é provavelmente devido à emissão da matriz Spiro2-CBP como confirmam algumas análises de deconvolução espectral (não mostrado aqui).

Na Fig.5.34 são mostradas as curvas de luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) e eficiência ( $\text{lm/W}$ ) em função da voltagem e da densidade de corrente para as duas concentrações de  $[\text{fac-Ir}(\text{t-pzp})_3]$  na matriz Spiro2-CBP.



**Figura 5.34:** Curvas de luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) e eficiência ( $\text{lm/W}$ ) em função da voltagem e da densidade da corrente ( $J$ ) dos PHOLEDs de  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$ :Spiro2-CBP.

Na Figura observamos que, a melhor eficiência ( $1,6 \text{ lm/W}$ ) e luminância ( $102 \text{ cd/m}^2$ ) são obtidas com o dispositivo 4 com uma concentração de 8% de  $[\text{fac-Ir}(\text{t-bupzp})_3]$  em Spiro2-CBP, para uma tensão aplicada de 24V e uma densidade de corrente de  $9,7 \text{ mA/cm}^2$ . Estes valores comparados com outros dispositivos fabricados revelam uma baixa eficiência luminosa.

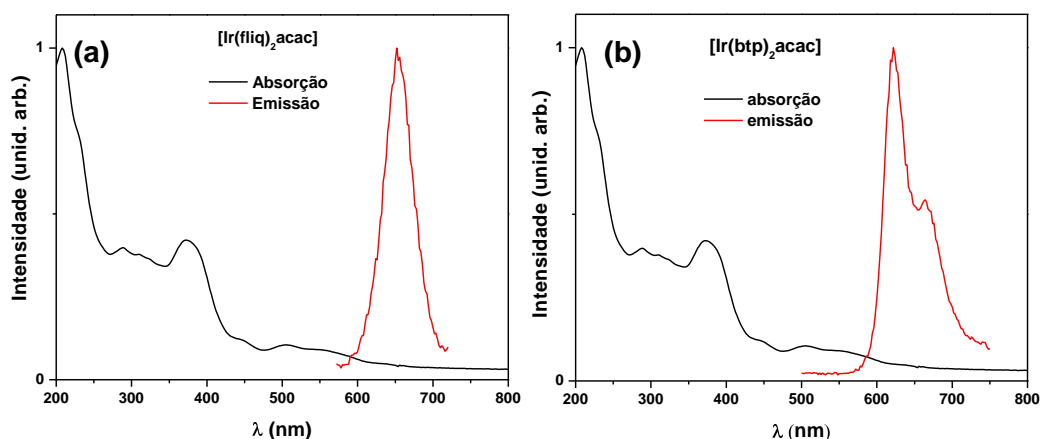
### 5.3.2.1.2. Caracterização dos PHOLEDs baseados em $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ e $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$

Nesta seção serão apresentados os resultados da fabricação de PHOLEDs que utilizam dopantes fosforescentes com emissão no vermelho. Como matrizes serão utilizados os compostos Spiro2-CBP e TcTa.

Estes complexos fosforescentes serão utilizados, mais adiante, para a fabricação de dispositivos com emissão de luz branca, juntamente aos complexos fosforescentes com emissão no verde até o momento estudado. Fazia-se necessário, portanto, um estudo da incorporação do  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  e

[Ir(btp)<sub>2</sub>acac] nas matrizes que utilizamos nesta tese. Os complexos fosforescentes são comerciais e foram adquiridos na empresa LUMTEC e suas respectivas estruturas químicas foram apresentadas no Capítulo 3.

Filmes destes materiais foram depositados em substratos de quartzo e analisados opticamente. Os espectros de absorção e fotoluminescência do [Ir(fliq)<sub>2</sub>acac] e [Ir(btp)<sub>2</sub>acac] são mostrados na Fig.5.35.



**Figura 5.35:** Espectros de absorção e emissão dos filmes dos complexos de (a) [Ir(fliq)<sub>2</sub>acac] e (b) [Ir(btp)<sub>2</sub>acac].

No caso dos dispositivos *PHOLEDs*, as arquiteturas utilizadas foram às seguintes (espessura em nm):

**Dispositivo 6:** ITO/CuPc(12)/β-NPB(25)/**A**(50)/Alq<sub>3</sub>(30)/LiF(0,1)/Al

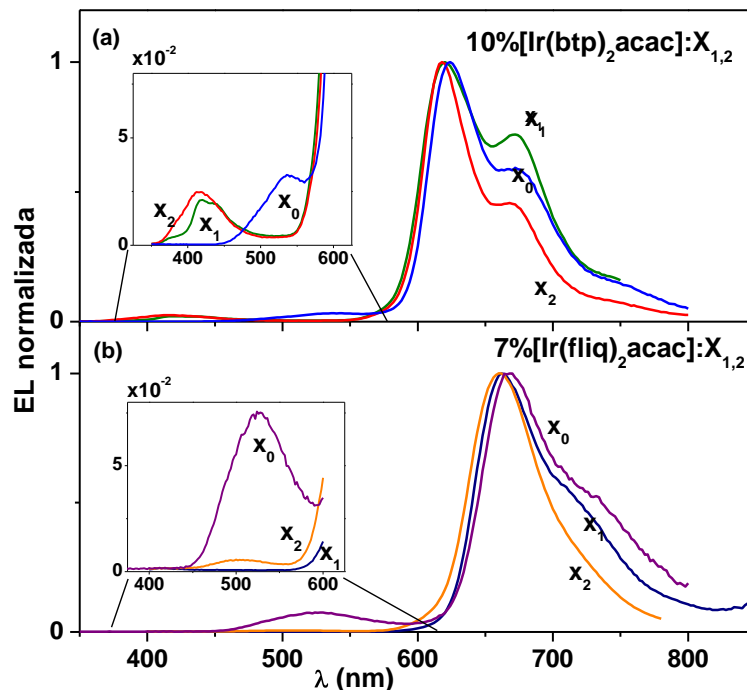
**Dispositivo 7:**

ITO/CuPc(12)/β-NPB(25)/**x%**[**A**]: **Y**(50)/BCP(25)/Alq<sub>3</sub>(30)/LiF(0,1)/Al

onde **A** é o dopante fosforescente [Ir(fliq)<sub>2</sub>acac] ou [Ir(btp)<sub>2</sub>acac], **x%** é a concentração em massa dos complexos fosforescentes que otimizou o desempenho dos dispositivos fabricados, e **Y** representa as matrizes usadas para este estudo: Spiro2-CBP e TcTa. Em outras palavras, nos dispositivos do tipo 6 é usada uma camada do complexo fosforescente puro, sem co-deposição, ou seja, sem “matriz+dopante”. A área ativa dos dispositivos foi de 0,1cm<sup>2</sup> para os baseados em [Ir(fliq)<sub>2</sub>acac] e de 0,03cm<sup>2</sup> para os *PHOLEDs* de [Ir(btp)<sub>2</sub>acac]. As camadas orgânicas foram depositadas sequencialmente com uma quebra de vácuo entre a camada de emissão e a camada de BCP para os dispositivos 7. No caso do dispositivo 6 não se teve quebra de vácuo.



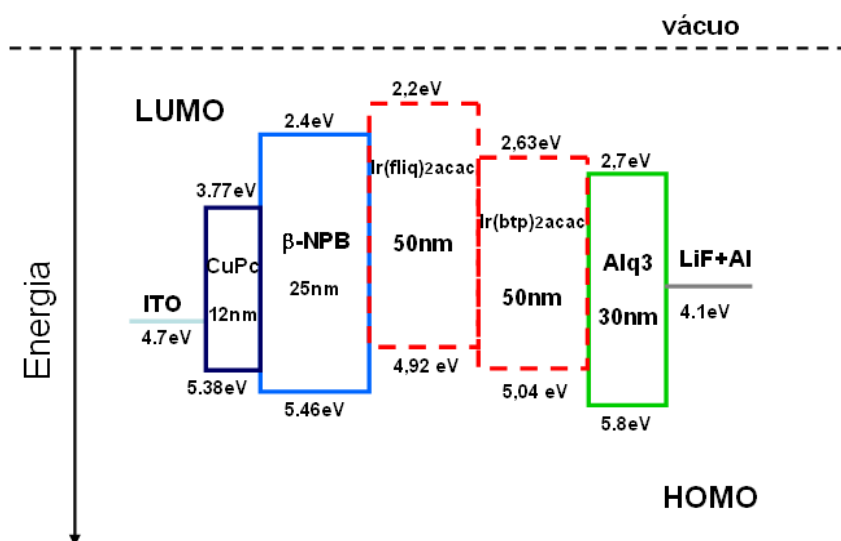
Na Fig.5.36, mostramos os espectros de EL deste *PHOLEDs* para uma densidade de corrente igual de  $0,98 \text{ mA/cm}^2$ . Na figura, a região entre 400 e 600nm foi ampliada para observar as contribuições das outras camadas.



**Figura 5.36:** Espectro de EL de: (a) dispositivo 6 baseado em  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  ( $x_0$ ) e dispositivo 7 com 10% do mesmo complexo em Spiro2-CBP ( $x_1$ ) e TcTa ( $x_2$ ); (b) dispositivo 6 baseado em  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  ( $x_0$ ) e dispositivo 7 com 7% do mesmo complexo em Spiro2-CBP ( $x_1$ ) e TcTa ( $x_2$ ).

Na Fig.5.36(a), mostramos os espectros de EL do *PHOLED* com 10% em massa do  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  nas matrizes Spiro2-CBP ( $x_1$ ) ou TcTa ( $x_2$ ), junto com o espectro de EL do *PHOLED* baseado no  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  puro ( $x_0$ ). Na Fig.5.36(b) mostramos os análogos espectros para os *PHOLEDs* fabricados com o complexo  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ . Desta vez a dopagem das matrizes foi de 7%. Nos espectros de EL do  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  utilizados como camada emissora “pura” (indicado com  $x_0$  na Fig.5.36) observamos uma pequena contribuição da banda do  $\text{Alq}_3$  (em 520nm), mais evidente no caso do  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ . Esta maior contribuição do  $\text{Alq}_3$  pode ser explicada observando o diagrama de bandas rígidas de energia dos dispositivos 6, mostrado na Fig.5.37. No caso do dispositivo com a camada de  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  os elétrons injetados pelo catodo ( $\text{LiF}+\text{Al}$ ) e transportados através do  $\text{Alq}_3$  encontram uma barreira de potencial maior de (0,5eV) para entrar na camada emissora com relação ao

dispositivo com  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  (0,07eV). A barreira bloqueia alguns dos elétrons que podem formar éxcitons e recombinar-se na própria camada do  $\text{Alq}_3$ .



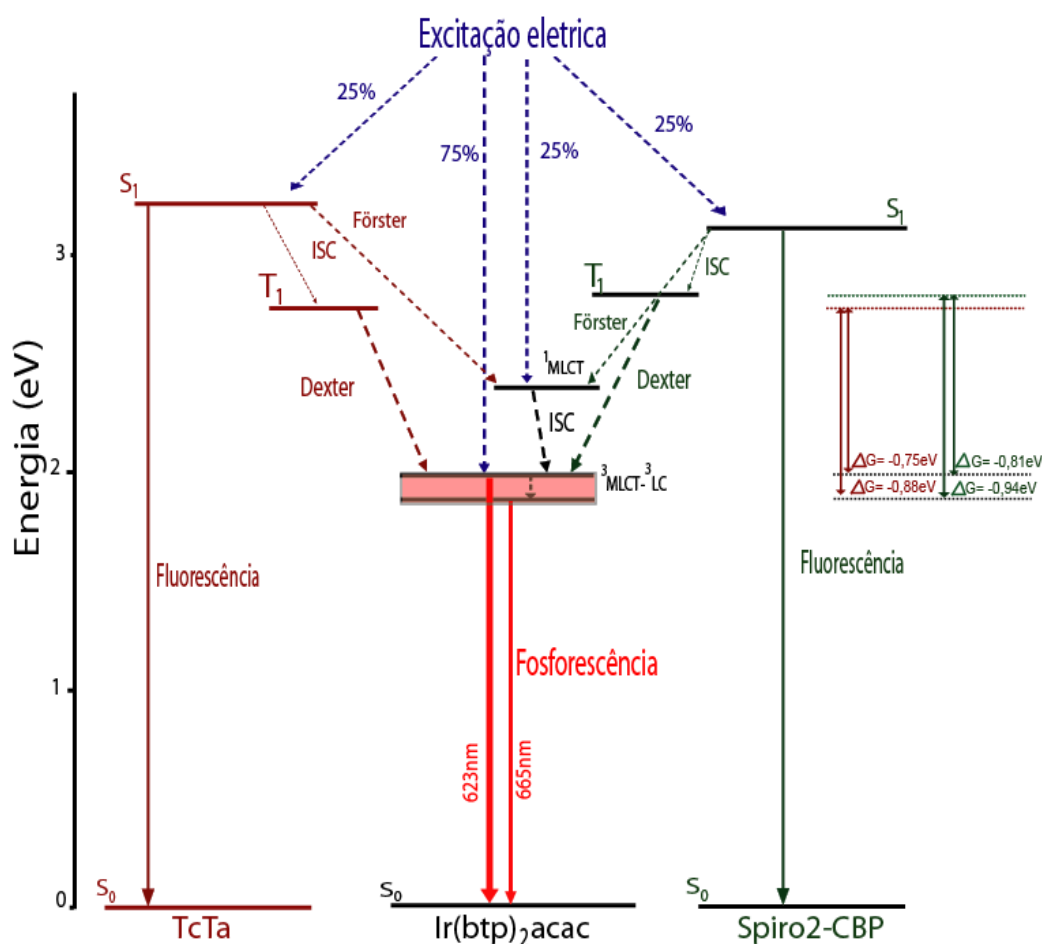
**Figura 5.37:** Estrutura do dispositivo 6 para os *PHOLEDs* de  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  ou  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para a parte orgânica os níveis de *HOMO* e *LUMO*.

Na mesma Fig.5.36(a), a outra banda que se observa em 430nm no caso dos dispositivos com matriz e dopante é provavelmente devida à emissão do  $\beta$ -NPB. Neste caso a maior contribuição é para dispositivos baseados no  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  e a explicação pode seguir o mesmo raciocínio feito pela banda do  $\text{Alq}_3$ . As bandas de EL dos *PHOLEDs* fabricados são muito parecidas com as respectivas bandas de fotoluminescência (Fig.5.35).

A utilização do sistema matriz:dopante deve ajudar a aumentar a eficiência do dispositivo. Cabe frisar que as concentrações de  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  apresentadas nesta seção são aquelas que apresentam os melhores resultados de uma série de concentrações testadas. O raio de Förster  $R_0$  calculado para o sistema  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  em TcTa e Spiro2-CBP é de 8,70 e 8,56nm, respectivamente<sup>††</sup>. Os valores encontrados estão de acordo com os valores típicos de  $R_0$  da teoria de Förster (1-10nm), porém próximos do limite superior. Isso pode prejudicar um pouco a transferência de energia nestes sistemas. Com

<sup>††</sup> Para calcular  $R_0$ , assumiu-se que o índice de refração é de 1,7;  $\kappa^2=2/3$  para sistemas aleatórios de dopante-matriz; e o coeficiente de absorção molar do dopante foi determinado através do espectro de absorção  $10^{-5}$  mol/L do clorofórmio.

tudo, as transições do estado  $T_1$  do Spiro2-CBP e do TcTa para os estados  $^3MLCT$  do  $[Ir(btp)_2acac]$  ocorrem através da transferência tipo Dexter, como já vistos no caso do  $[Ir(t-pzp)_2pic]$  (pag.98 e 99). A variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) entre o  $T_1$  do TcTa e os dois estados  $^3MLCT$  do  $[Ir(btp)_2acac]$  vale -0,75 e -0,88eV, respectivamente. No caso da matriz Spiro2-CBP, os valores de  $\Delta G$  são -0,81 e -0,94eV. Lembrando que a transferência de energia tipo Dexter é maximizada para valores de  $\Delta G$  entre -0,3 e -0,7eV, é fácil entender que o sistema que utiliza a matriz TcTa é certamente favorecido e terá um melhor desempenho comparado com o sistema que utiliza a matriz Spiro2-CBP. A Fig.5.38 ilustra esquematicamente quanto explicado anteriormente para o sistema baseado no complexo  $[Ir(btp)_2acac]$ .



**Figura 5.38:** Diagrama de bandas de energia e os processos de transferência de energia dos PHOLEDs de  $Ir(btp)_2acac: Spiro2-CBP$  e  $Ir(btp)_2acac: TcTa$ .

No caso do complexo  $[Ir(fliq)_2acac]$  o discurso é perfeitamente equivalente. Neste caso, porém, as transições fosforescentes acontecem nos comprimentos

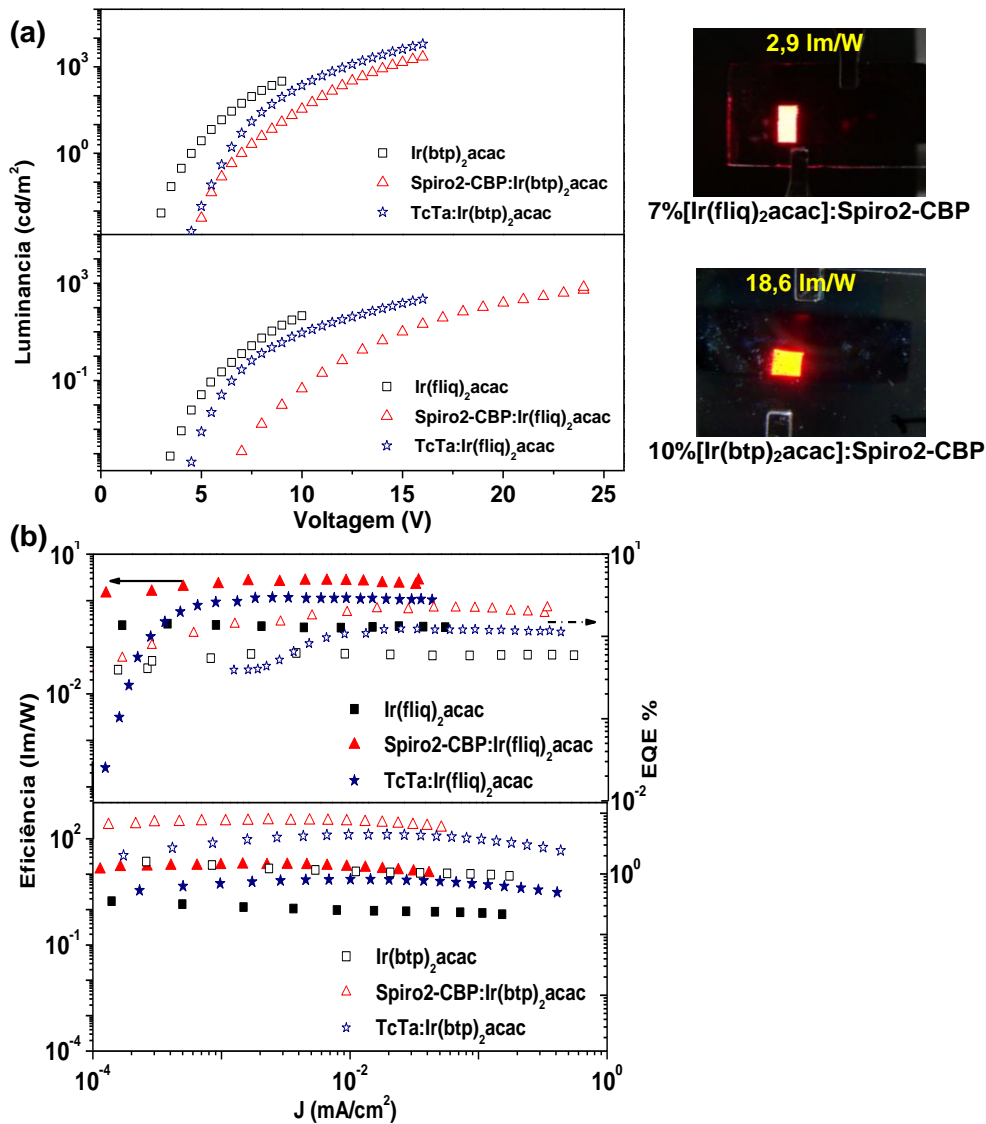
de onda de 667nm (1,86eV) e 735nm (1,69eV). Com isso, as diferenças  $\Delta G$  das energias livres para os processos de transferência de energia tipo Dexter possuem os seguintes valores:

$$\Delta G = -0,88 \text{ e } -1,05\text{eV para a matriz TcTa}$$

$$\Delta G = -1,0 \text{ e } -1,17\text{eV para a matriz Spiro2-CBP}$$

Por ter  $\Delta G$  muito pequenos isso quer dizer que as duas matrizes não são ideais para serem utilizadas com o complexo  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ . Os resultados seguintes ilustram bem estas conclusões. Na Fig.5.39 são apresentadas as curvas de luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) e de eficiência ( $\text{lm/W}$ ) dos dispositivos fabricados em função da voltagem e da densidade de corrente. Na mesma figura são mostradas as fotos dos PHOLEDs de 10% $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP e 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP com um  $J=1,4\text{mA/cm}^2$ .

As curvas demonstram quanto discutidas anteriormente: os dispositivos fabricados com  $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$  na matriz TcTa são os mais eficientes e possuem os melhores valores de luminância. Na Fig.5.39(a) é possível ver que os PHOLEDs baseados apenas nos complexos fosforescentes, ou seja, sem a utilização da matriz, possuem valores de luminância maiores, mas somente para tensões baixas aplicadas. Contudo a eficiência destes dispositivos é menor do qual obtida com os sistemas matriz:dopante.



**Figura 5.39:** (a) Luminância (cd/m<sup>2</sup>), (b) eficiência (lm/W) e EQE % dos PHOLEDs de 10%[Ir(btp)<sub>2</sub>acac]:Y e 7%[Ir(fliq)<sub>2</sub>acac]:Y, onde Y são as matrizes Spiro2-CBP e TcTa. A direita as fotos dos PHOLEDs baseados na matriz Spiro2-CBP para uma mesma densidade de corrente de 1,4mA/cm<sup>2</sup>.

### 5.3.2.2. Caracterização dos PHOLEDs baseados nos complexos de Eu<sup>3+</sup>

Assim como os complexos de Irídio, também os complexos  $\beta$ -dicetonatos de Eu<sup>3+</sup> foram utilizados como dopantes nas matrizes orgânicas Spiro2-CBP e TcTa. Para a fabricação destes dispositivos foi utilizada a seguinte arquitetura (espessura em nm).

#### Dispositivo 8:

ITO/CuPc(12)/ $\beta$ -NPB(25)/x%[A]:Y(50)/BCP(25)/Alq<sub>3</sub>(30)/LiF(0,1)/Al

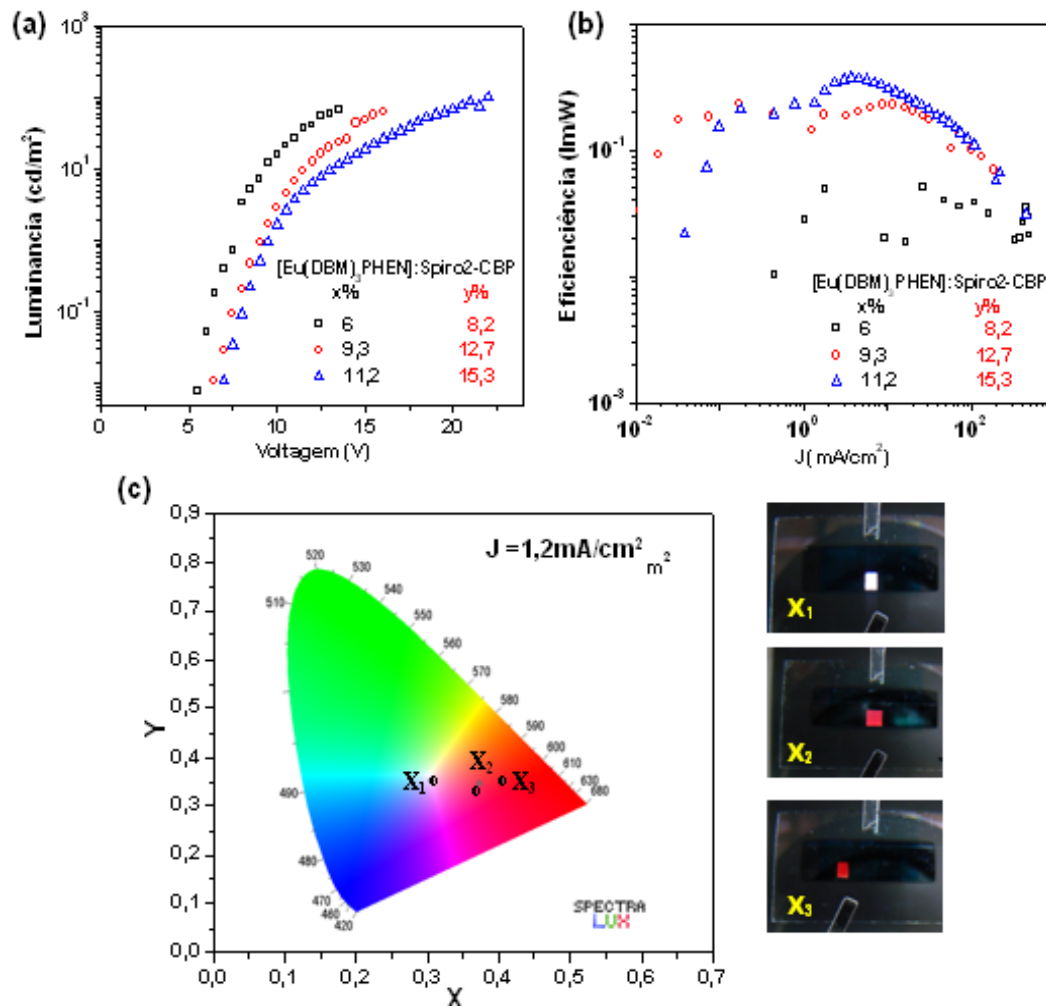
onde **A** é o dopante  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  ou  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ , **x%** é a sua concentração em massa na matriz **Y**: Spiro2-CBP e TcTa. A área de emissão nestes dispositivos foi de aproximadamente  $0,05\text{cm}^2$ .

Na Fig.5.40 são mostradas as curvas de luminância ( $\text{cd/m}^2$ ) em função da voltagem e de eficiência ( $\text{lm/W}$ ) em função da densidade de corrente para as três diversas concentrações de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em Spiro2-CBP. Na mesma figura são mostrados, também, o diagrama de cromaticidade CIE e as fotos dos três *PHOLEDs* de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$ .

Tanto o diagrama que as fotos foram obtidos com uma densidade de corrente de  $J = 1,2\text{mA/cm}^2$ . A eficiência dos dispositivos da Fig.5.40(b) aumenta com a concentração do complexo de Európio. Contudo, no gráfico da luminância (Fig.5.40(a)) é fácil ver que os dispositivos com uma menor concentração de complexo de Eu possuem voltagem de trabalho menor e alcançam uma luminância comparável com os de maior concentração.

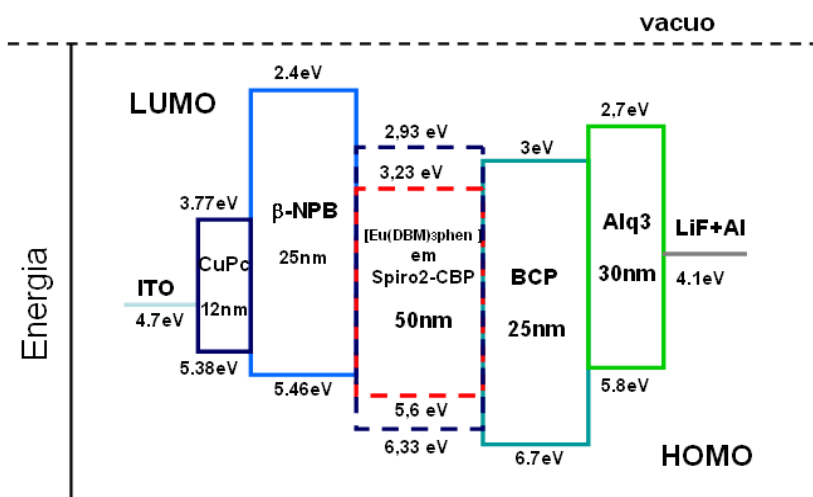
Isto pode ser devido à menor condutividade elétrica do complexo  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em comparação com aquela do Spiro2-CBP.

Com o aumento da concentração do complexo de Európio, a condutividade do dispositivo com um todo diminui. Outra razão pode ser devida aos níveis de *HOMO* e *LUMO* da camada dopada.



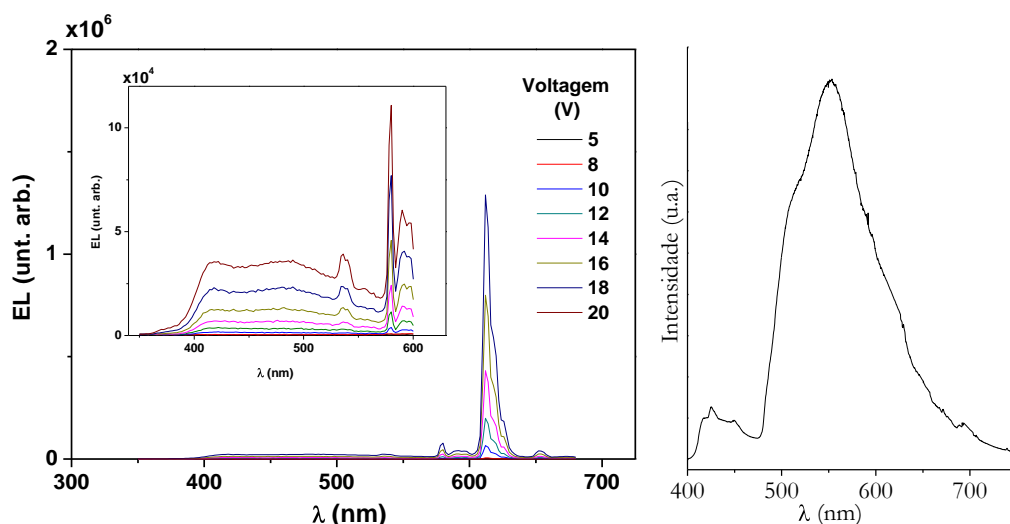
**Figura 5.40:** Curvas de (a) luminância e (b) eficiência para *PHOLEDs* com diferentes concentrações de [Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN] em Spiro2-CBP. Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE e as fotos dos *PHOLEDs* para as três concentrações de [Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN] para uma densidade corrente de 1,2mA/cm<sup>2</sup>.

No diagrama de bandas rígidas de energia do dispositivo 8, mostrado na Fig.5.41, observamos que com o aumento da concentração os níveis de *HOMO* e *LUMO* do [Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN] vão tendo mais massa com relação aos valores *HOMO* e *LUMO* do Spiro2-CBP.



**Figura 5.41:** Estrutura do dispositivo 8 para o *PHOLED* de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$  no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de *HOMO* e *LUMO*.

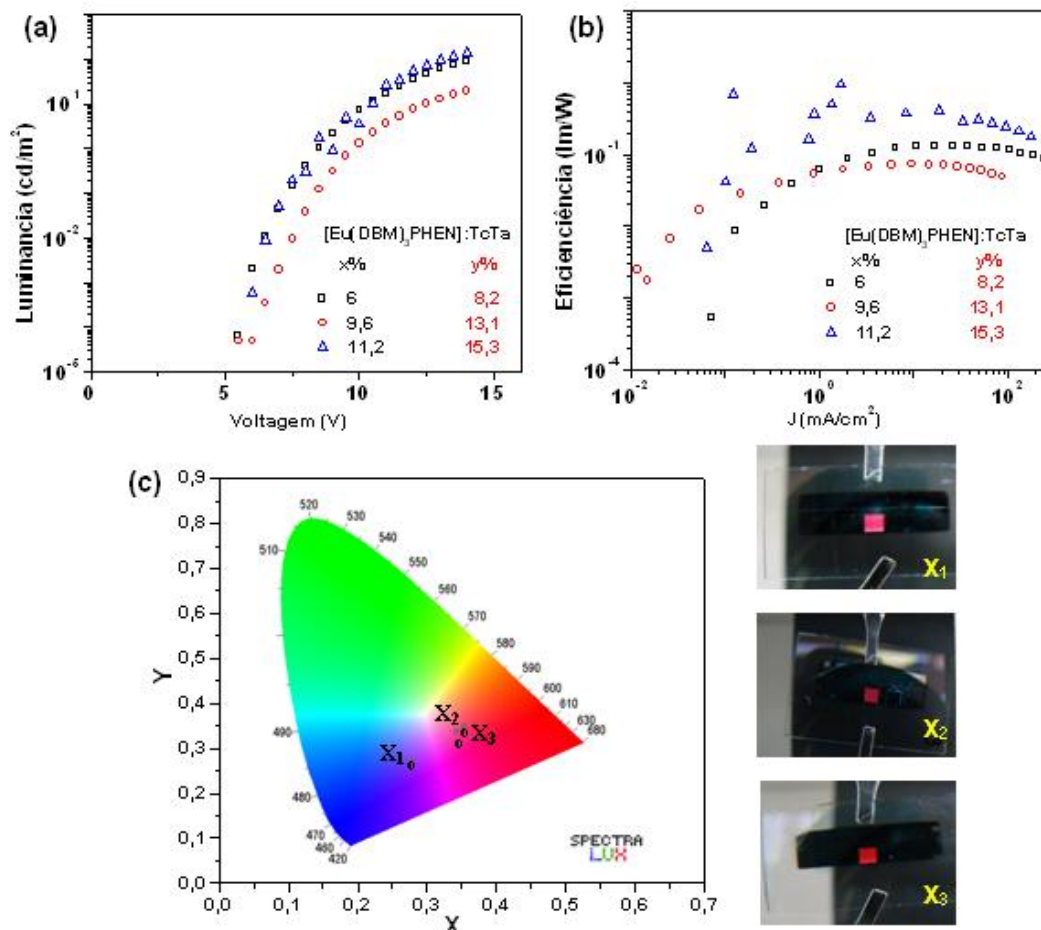
Para uma concentração nominal de 11,2% (15,3% efetiva) de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em Spiro2-CBP, os dispositivos fabricados possuem uma eficiência máxima de 0,36 lm/W com uma luminância de 26,1 cd/m<sup>2</sup> para uma voltagem de 15V e uma densidade de corrente de 1,2mA/cm<sup>2</sup>. Neste caso, as coordenadas CIE correspondentes são X = 0,55 e Y = 0,32. Estas coordenadas correspondem a uma cor vermelha, mas não pura. A razão é a presença de bandas largas na região entre 400 e 550nm (Fig.5.42).



**Figura 5.42:** Espectro de EL do *PHOLED* com 11,2% $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  em Spiro2-CBP em função da tensão aplicada. No detalhe o aumento da região entre 350 e 600nm onde é possível notar a contribuição da emissão das outras camadas. Ao lado direito o espectro da PL a 77K do complexo  $[\text{Gd}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ <sup>[57]</sup> que mostra a banda de fosforescência do ligante DBM.



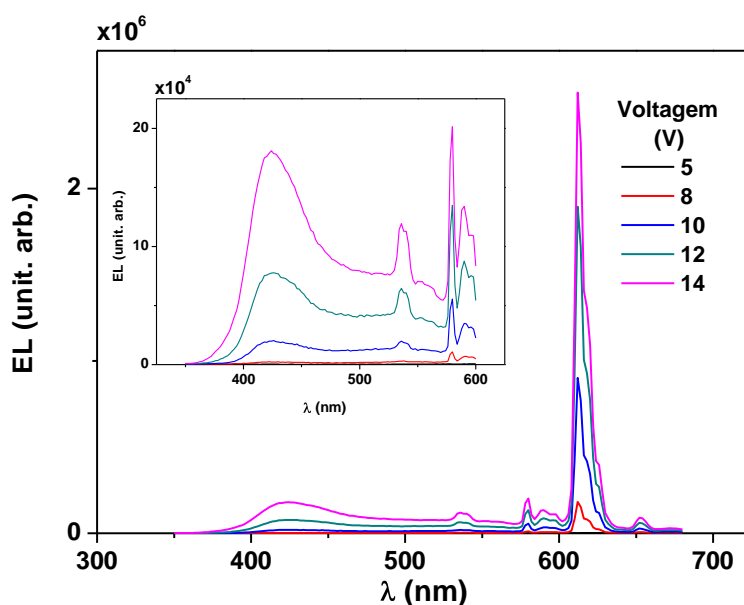
Estas bandas são devidas as emissões das camadas de  $\beta$ -NPB, do Spiro2-CBP e do ligante do complexo de Európio [57,211]. O valor da dopagem de 15% do  $[\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{phen}]$  na matriz Spiro2-CBP é maior dos valores de 6-8% encontrados para os *PHOLEDs* baseados nos complexos de Irídio. Para estes, um aumento da concentração do complexo de Irídio levava a uma diminuição da eficiência devido ao processo de aniquilação tripleto-triplete. No caso dos dispositivos baseados nos complexos lantanídeos parece evidente que este tipo de limitação não é um papel importante sendo também diferente o processo de transferência de energia. Neste caso, o uso do sistema matriz:dopante é, principalmente, útil para utilizar uma menor quantidade de complexo de Európio e para aumentar a condutividade do dispositivo. A Fig.5.43 mostra uma análise parecida aquela da Fig.5.40, mas desta vez para um *PHOLED* cuja camada emissora é formada por  $x\%[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$ , onde  $x\%$  é a concentração do complexo de Eu.



**Figura 5.43:** Curvas de (a) luminância e (b) eficiência para *PHOLEDs* com diferentes concentrações de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$ . Em (c) é mostrado o diagrama de cromaticidade CIE e as fotos dos *PHOLEDs*  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  para uma densidade corrente de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Para estes dispositivos os dados do diagrama CIE e as fotos correspondem a uma densidade de corrente de  $J = 1 \text{ mA/cm}^2$ . A eficiência destes dispositivos é pouco inferior daqueles baseados na matriz Spiro2-CBP, mas a estabilidade com a corrente é maior.

Observamos que, também neste caso, a melhor concentração foi de 11,2% do  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em TcTa. Também neste caso, a cor de emissão dos *PHOLEDs* não é um vermelho puro. Pelos espectros de EL mostrados na Fig.5.44 é possível ver que existem, ainda uma vez, bandas largas na região entre 400 e 550nm devidas as emissões das outras camadas orgânicas.

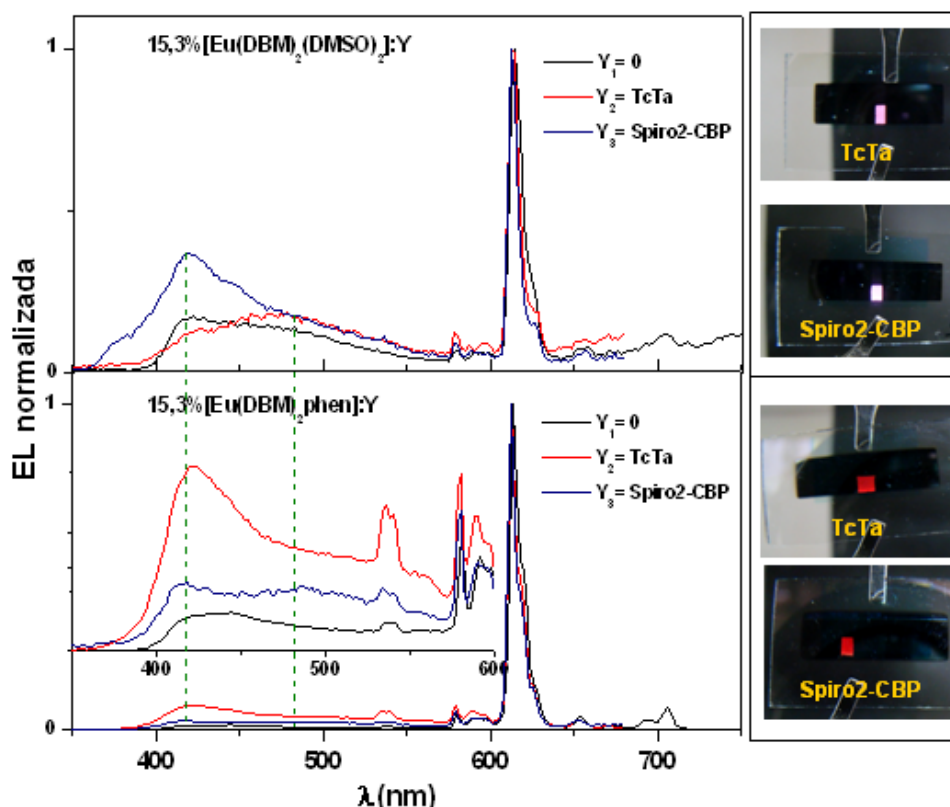


**Figura 5.44:** Espectro de EL do *PHOLED* com 15,3% $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  em TcTa em função da tensão aplicada. No detalhe o aumento da região entre 350 e 600nm onde é possível notar a contribuição da emissão das outras camadas.

Em particular, a emissão da camada  $\beta$ -NPB é mais pronunciada aqui que no caso da matriz Spiro2-CBP. A razão pode ser devida ao menor valor de *LUMO* do TcTa (-2,1eV) em comparação com aquele do Spiro2-CBP (-2,93eV). Com isso os elétrons vindos do catodo e que passaram para a camada emissora podem também se recombinar na camada do  $\beta$ -NPB (-2,3eV). Além da contribuição do  $\beta$ -NPB na região entre 400 e 550nm continua existindo, também, a contribuição do ligante DBM do complexo de Európio.

Na Fig.5.45 são mostrados os espectros de EL normalizados dos *PHOLEDs* baseados em 15,3% $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ :Y e 15,3% $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ :Y, sendo Y as matrizes Spiro2-CBP e TcTa. Juntos são mostrados, também, os espectros de EL dos *PHOLEDs* onde a camada co-depositada (matriz+dopante) foi substituída com o complexo lantanídeo “puro”:

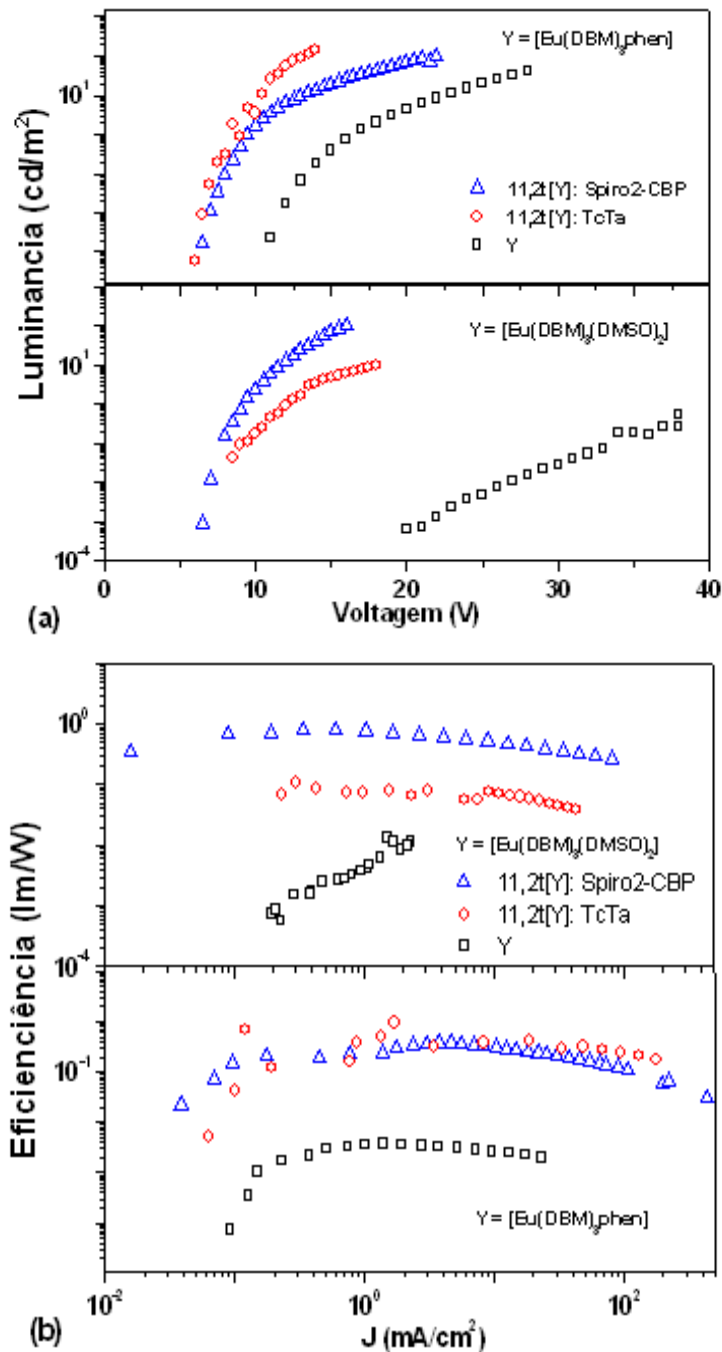
[Eu(DBM)<sub>3</sub>PHEN] e [Eu(DBM)<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]. Na mesma figura são mostradas as fotos de alguns destes dispositivos.



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

Observando, também, os dados mostrados na Fig.5.46 é possível ver que os dispositivos com a camada emissora “pura” do complexo lantanídeo são mais “resistivos” que os dispositivos baseados no sistema matriz+dopante. Em outras palavras, estes últimos funcionam com valores de tensão menores e uma eficiência maior.

Assim, o uso da matriz pode ajudar a melhorar as características elétricas dos *PHOLEDs* baseados nos complexos lantanídeos. Por outro lado, é necessária uma atenção particular na escolha da arquitetura do dispositivo para minimizar os efeitos de emissão das outras camadas orgânicas.



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

#### 5.4. Aumento do desempenho dos OLEDs

Geralmente, filmes finos orgânicos depositados por evaporação térmica, são amorfos e, portanto, não possuem ordem de longo alcance. Isso se reflete, na maioria, das vezes numa topografia irregular e com superfícies com certa

rugosidade. O equilíbrio das interações entre molécula-molécula e molécula-substrato, pode levar os cenários de crescimento completamente diferentes.

Em particular, a interação com o substrato desempenha um papel importante na estrutura final da camada orgânica. Por exemplo: a baixa interação com o substrato promove a difusão molecular e, em alguns casos, filmes orgânicos bem ordenados podem ser formados. Por outro lado, se é gerada uma forte interação com o substrato, pode aparecer uma limitação na mobilidade da superfície do filme, levando a uma alta densidade de aglomerados. Em geral, as interações entre a camada orgânica e o substrato são de tipo Van der Waals e, portanto, ocorrem processos de adsorção física. No entanto, no caso extremo de uma superfície altamente reativa podem ocorrer adsorção química, e as moléculas adsorvidas podem até mesmo se dissociar. Tudo isso quer dizer que a interação entre filme e o substrato é fundamental na morfologia final da camada. Desta forma, muitas das imperfeições estruturais morfológicas que podem acontecer durante o crescimento de filmes orgânicos, podem ser reduzidas ou até eliminadas com uma seleção oportuna dos diversos parâmetros que influenciam o crescimento da camada orgânica, como: a temperatura do substrato, a taxa de deposição, a espessura da camada, entre outros. O controle destes parâmetros pode, também, melhorar a interface entre camadas orgânicas num dispositivo de multicamada.

Em particular, para filmes finos o aumento da temperatura do substrato é um parâmetro importante para melhorar a morfologia das camadas. No caso dos filmes orgânicos esta estratégia não pode ser usada devido à degradação térmica destes compostos. Por isso, é necessário utilizar outras técnicas que possam aumentar a energia das partículas de material na superfície do substrato e, de forma controlada, modificar as propriedades do filme formado.

A vibração mecânica do substrato durante a deposição é uma das técnicas que pode ser utilizada para este filme. Até o trabalho desta tese <sup>[213]</sup> não se possui aplicação desta técnica para filmes orgânicos, mas somente para alguns compostos inorgânicos <sup>[128-133]</sup>. A montagem experimental e as condições desta técnica foram descritas no Capítulo 3.

O objetivo final é a modificação controlada da morfologia dos filmes orgânicos visando aumentar o desempenho dos dispositivos eletroluminescentes. Para este fim é necessário, primeiramente, caracterizar os filmes depositados nestas condições com algumas técnicas que permitam detectar as mudanças desejadas.

### 5.4.1. Caracterização dos filmes orgânicos depositados com a técnica de vibração do substrato

Foram utilizadas duas técnicas de microscopia que permitem analisar a morfologia dos filmes produzidos:

- Microscopia de força atômica (*AFM*)
- Microscopia eletrônica de transmissão (*TEM* e *STEM*)

No caso da microscopia eletrônica de transmissão utilizou-se, também, a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (*EDS*).

#### 5.4.1.1. Análise de AFM dos filmes obtidos com a técnica de vibração do substrato

Para testar a variação na morfologia dos filmes depositados termicamente com esta técnica, utilizamos os compostos orgânicos  $\beta$ -NPB e Alq<sub>3</sub>, onde as estruturas químicas são mostradas no Capítulo 3. Os dois compostos foram escolhidos não somente porque são os mais comumente usados na fabricação de *OLEDs*, mas também, pela diferente maneira de deposição. De fato, enquanto o Alq<sub>3</sub> deposita sublimando, o  $\beta$ -NPB sofre primeiro um processo de liquefação e, sucessivamente, evapora.

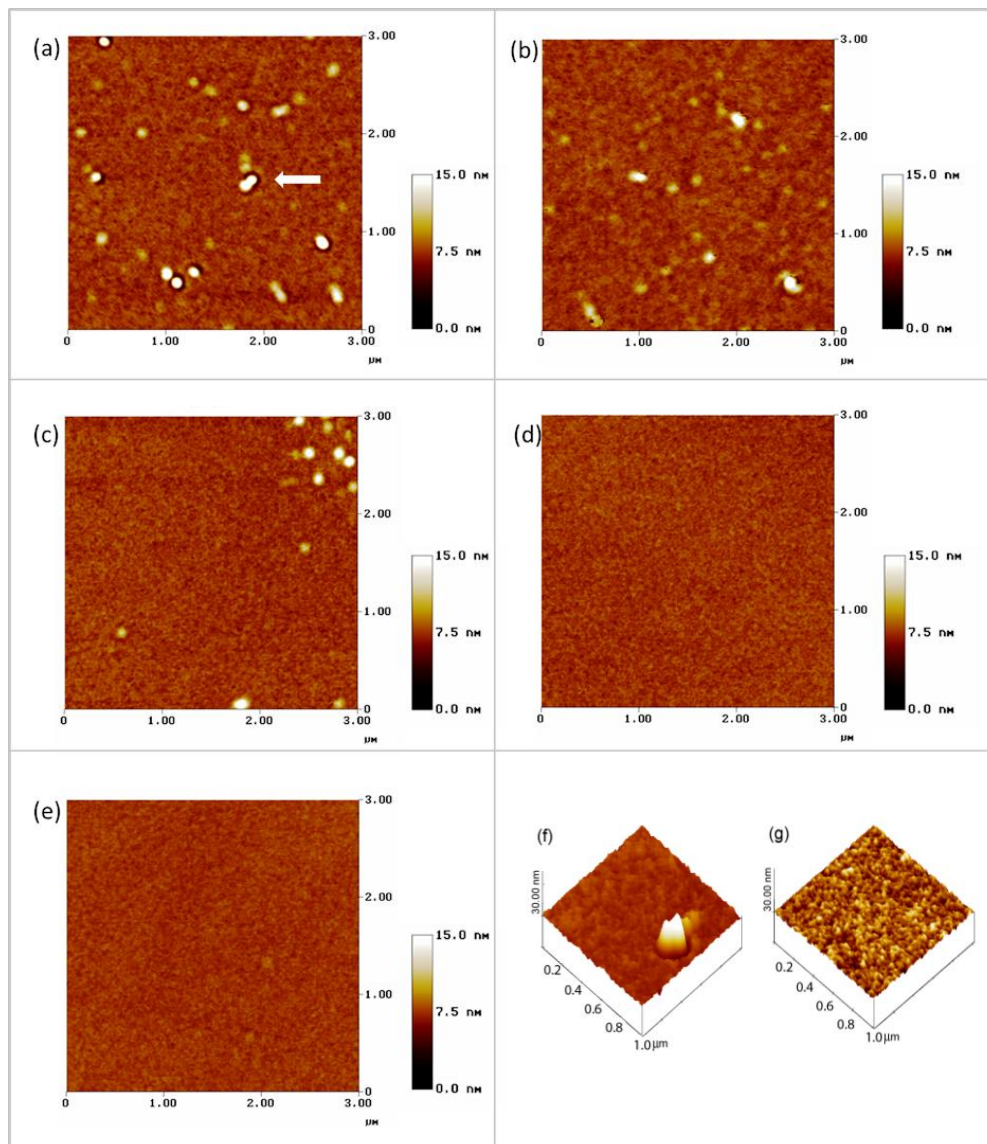
Os filmes foram depositados termicamente com uma pressão de  $5 \times 10^{-4}$  Pa em substratos de silício de área 1 cm<sup>2</sup>. A espessura nominal dos filmes foi de 70nm, monitorada através do controlador de espessura e confirmada, em seguida, por um perfilometro.

O estudo consistiu de três fases:

- 1) Analisar a morfologia em função da frequência de oscilação do substrato;
- 2) Analisar a morfologia dos filmes mantendo fixa frequência do substrato e variando a taxa de deposição;
- 3) Analisar a morfologia em função do composto orgânico mantendo fixa a frequência de vibração e variando a taxa de deposição.

Para obter as oscilações do substrato “*in-situ*” utilizamos um alto-falante de baixa impedância ( $8\Omega$ ) fixado ao porta substrato no interior da câmara de deposição. O alto-falante oscila na faixa de frequência de centenas de Hz, com oscilações em direção perpendicular à superfície do substrato e com amplitude de centenas de micrometros. A amplitude e a frequência de vibração do substrato foram controladas por um gerador de funções conectado ao alto-falante. A morfologia dos filmes foi analisada por microscopia de força atômica (*AFM*). O microscópio foi operado em modo de contato intermitente com uma

ponta de silício de raio 10nm. Cada amostra foi analisada no *AFM* em dez (10) posições diferentes numa região de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . Na Fig.5.10, mostramos imagens *AFM* ( $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ ) dos filmes de  $\text{Alq}_3$  para cinco diferentes frequências do substrato. As imagens 3D ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) (f) e (g) são um aumento das imagens (a) área marcada com a flecha e (d), respectivamente. Nas imagens da Fig.5.47 é possível observar que o número de “aglomerados” produzidos durante o processo de deposição térmica diminui com o incremento da frequência de vibração do substrato de zero (Fig.5.47a), a 800 Hz (Fig.5.47e).



**Figura 5.47:** Imagens *AFM* ( $3 \times 3\mu\text{m}$ ) dos filmes de 70nm de  $\text{Alq}_3$  depositados termicamente sobre (a) substrato de silício que não foi submetido a vibração; e sobre substratos de silício submetidos a vibração de: (b) 50Hz, (c) 100Hz, (d) 300 Hz, (e) 800Hz. (f) e (g) são imagens *AFM* ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ) em 3D da área indicada pela seta em (a) e da imagem (d), respectivamente.



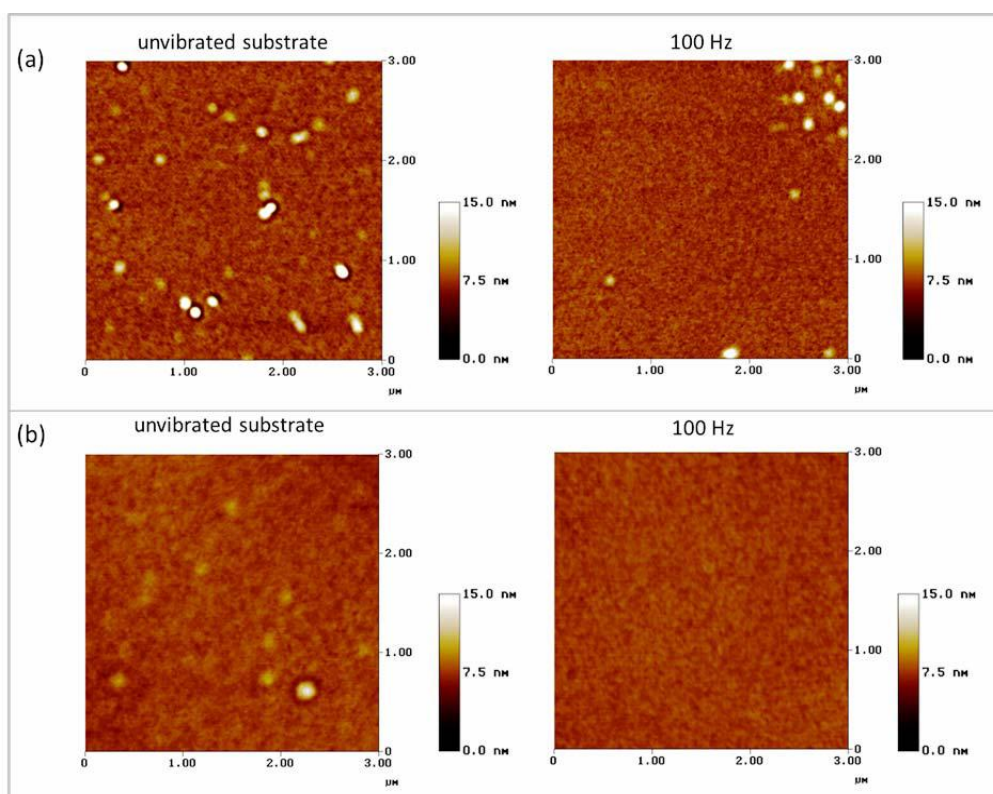
A diferença na morfologia dos filmes do Alq<sub>3</sub> pode ser evidenciada na Tabela 5.12, através dos valores da rugosidade quadrática média (*RMS*), de um conjunto de 10 medidas feitas em cada amostra. A rugosidade *RMS* mostra uma progressiva diminuição com um aumento da frequência de oscilação do substrato. O resultado pode ser explicado considerando que a vibração mecânica do substrato aumenta a mobilidade dos aglomerados<sup>[212]</sup> na superfície do substrato, aumentando, desta forma, a coalescência, em comparação com os filmes depositados nas mesmas condições, mas sem vibração do substrato. Portanto, a vibração durante a deposição leva a um aumento da coalescência, resultando em um filme com uma melhor morfologia e superfície. A mesma análise foi realizada no caso dos filmes de  $\beta$ -NPB, composto orgânico amplamente utilizado como camada transportadora de buracos na fabricação dos *OLEDs*. Também neste caso, durante a deposição do  $\beta$ -NPB, o substrato de silício foi posto em vibração desde zero a 300 Hz e os resultados foram semelhantes aos obtidos para os filmes de Alq<sub>3</sub>.

**Tabela 5.12:** Valores da rugosidade quadrática média (*RMS*) dos filmes de Alq<sub>3</sub> em função da frequências de vibração do substrato de silício.

Frequência (Hz)	Rugosidade ( <i>RMS</i> ) (nm)
0	1,30±0,08
50	0,61±0,07
100	0,51±0,08
300	0,50±0,01
800	0,36±0,01

Na Fig.5.48, mostramos uma comparação entre os filmes de Alq<sub>3</sub> e  $\beta$ -NPB depositados sobre substratos de silício a temperatura ambiente, com a mesma taxa de deposição (0,1 nm/s) e com os substratos vibrando e sem vibrar. Neste caso, a frequência de vibração do substrato foi fixada em 100 Hz. A partir destes dados podemos concluir que para os semicondutores orgânicos, é possível reduzir a rugosidade de seus filmes termicamente depositados através de uma vibração mecânica adequada durante o processo de deposição.





**Figura 5.48:** Imagens *AFM* de filmes orgânicos depositados termicamente com uma espessura de 70nm de (a)  $\text{Alq}_3$  e (b)  $\beta\text{-NPB}$ , sobre substratos de silício sem vibrar e substrato de silício vibrando (100 Hz).

Na tabela 5.13, mostramos os valores da rugosidade *RMS* obtidos para os filmes de  $\text{Alq}_3$  e  $\beta\text{-NPB}$ , crescidos com uma taxa de deposição fixa (0,1 nm/s) e com o substrato vibrando e sem vibrar.

**Tabela 5.13:** Valores da rugosidade *RMS* dos filmes depositados termicamente de  $\text{Alq}_3$  e  $\beta\text{-NPB}$  com uma taxa de deposição de 0,1nm/s com o substratos de silício sem vibrar e substratos de silício com vibração fixa (100 Hz).

<i>Amostra</i>	<b>Rugosidade (<i>RMS</i>) (nm)</b>	
	<b>Não Vibrando</b>	<b>Vibrando (100 Hz)</b>
$\text{Alq}_3$	1,30±0,08	0,51±0,08
$\beta\text{-NPB}$	0,50±0,01	0,34±0,01

Para comparação, a Tabela 5.14, apresenta os valores da rugosidade *RMS* dos dois materiais para uma vibração do substrato fixo (100 Hz) em função

das diferentes taxas de deposição, indicando que a rugosidade *RMS*, no caso do  $\text{Alq}_3$ , é reduzida em 60% para filmes com vibração em comparação dos filmes sem vibração. No entanto, no caso do  $\beta\text{-NPB}$  a redução é só de 32%. Isto pode sugerir que o efeito da vibração do substrato afeta mais os compostos que sublimam, do que os compostos que evaporam de um estado líquido.

**Tabela 5.14:** Valores da rugosidade *RMS* dos filmes de  $\text{Alq}_3$  e  $\beta\text{-NPB}$  com diferentes taxas de deposição com o substratos de silício vibrando a 100Hz.

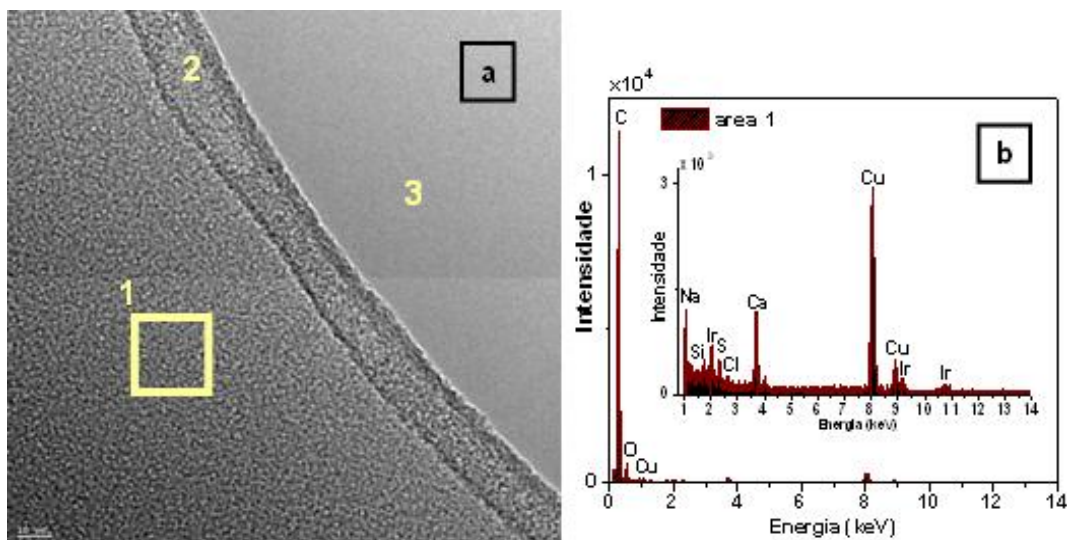
<i>Amostra</i>	<i>Rugosidade média quadrada (RMS) (nm)</i>		
	<i>0,05 (nm/s)</i>	<i>0,1 (nm/s)</i>	<i>0,2 (nm/s)</i>
<b><math>\text{Alq}_3</math></b>	0,52±0,02	0,51±0,08	1,48±0,39
<b><math>\beta\text{-NPB}</math></b>	0,74±0,12	0,34±0,01	0,95±0,36

Um resultado importante deste estudo pode ser visto comparando o valor de rugosidade do filme de  $\text{Alq}_3$  depositado sem vibração com uma taxa de vibração de 0,1nm/s com o valor de rugosidade do filme com o substrato vibrando a 100Hz e uma taxa de deposição de 0,2nm/s. Em outras palavras, é possível obter a mesma qualidade do filme aumentando a taxa de deposição mas fazendo vibrar os substratos <sup>[213]</sup>. Isto pode aumentar, significativamente, a eficiência na produção dos dispositivos (menor tempo de fabricação com a mesma qualidade).

#### 5.4.2. Análises TEM dos filmes co-depositados $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$

A microscopia de transmissão eletrônica (*TEM*) oferece uma ferramenta poderosa para a análise da estrutura e da morfologia de filmes finos orgânicos. No nosso caso, a intenção era estudar a homogeneidade dos filmes orgânicos co-depositados do tipo dopante:matriz em função das condições de deposição, incluindo a vibração do substrato. Portanto, filmes de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$  com espessura e concentrações diferentes foram co-depositados em substratos especiais para *TEM*: grades de cobre de 3mm com recobrimento de carbono. O microscópio de transmissão utilizado foi o modelo FEI TITAN 80-300 kV, nos modos *STEM* (com corretor de aberração esférica) e *TEM*. A energia utilizada foi de 300kV.

Na Fig.5.49, mostramos em: (a) a imagem no modo *TEM* por campo claro de um filme de 10nm de espessura co-depositado termicamente com 10% de concentração em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  na matriz Spiro2-CBP e (b) o sinal *EDS* do mesmo realizada na área 1, indicada na Fig.5.49.

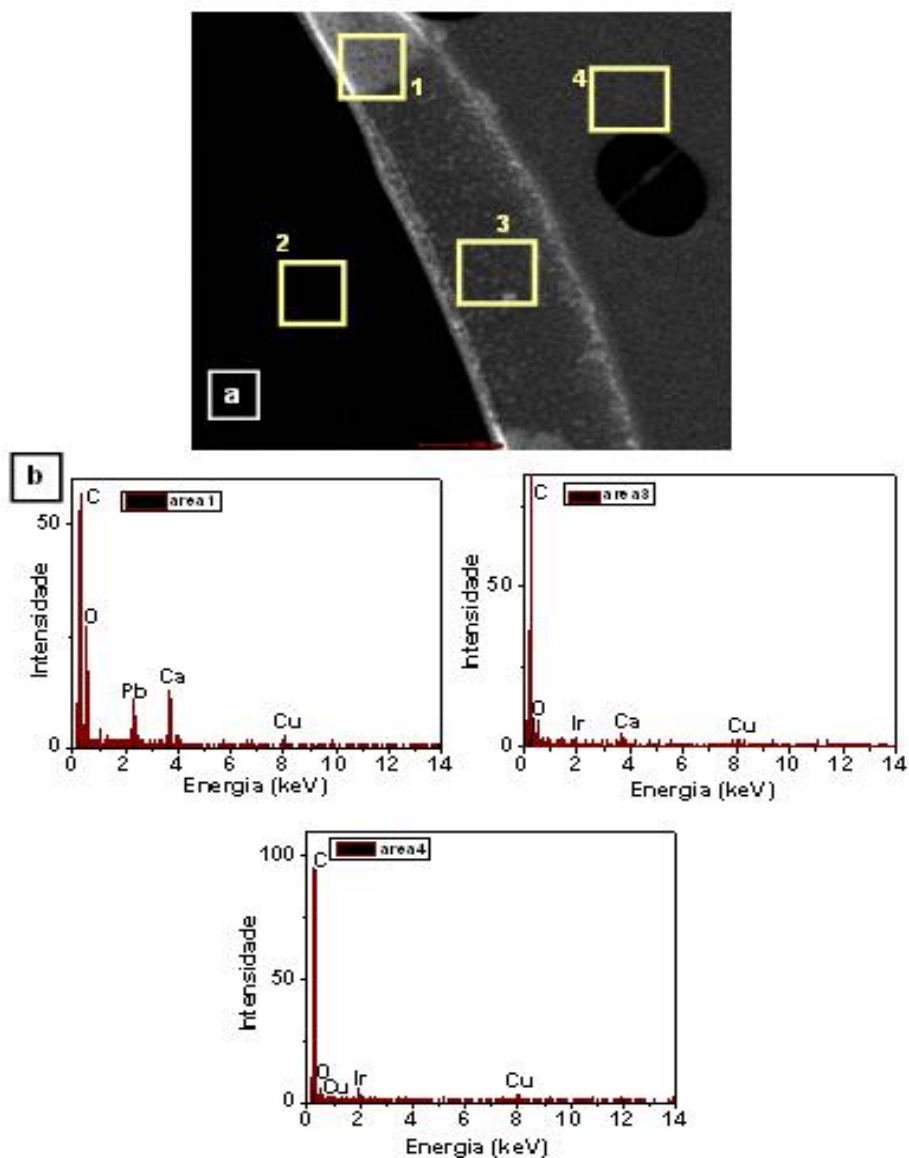


**Figura 5.49:** Observação e análise do filme com 10nm de espessura e 10% em massa do  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP: (a) Imagem por campo claro no modo *TEM* do filme; nas regiões 1,2 e 3 observa-se diferenças no contraste do filme de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP, sendo a região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

Na Fig.5.49(a), o contraste que observamos nas diferentes regiões (1,2 e 3) no filme de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP é proveniente à variação massa-espessura. A diferença de contraste entre a região 1 e 2 é devido ao efeito que sofre a membrana de carbono quando sobre esta é depositado termicamente um filme fino. Sua tendência é de romper-se e enrolar-se nas bordas provocando um sinal de contraste diferente. A análise local (área 1) *EDS* (Fig.5.49(b)) mostra a presença de irídio, carbono, oxigênio, sódio, silício, enxofre, cloro e cálcio no filme co-depositado. Os sinais *EDS* do Na, Si, S, O e Ca podem ser devidos à contaminação produzida na manipulação e/ou deposição do filme no substrato de cobre. Para um sinal *EDS* da ordem de  $10^3$  contagens foi possível observar as linhas  $M_\alpha$ ,  $L_\alpha$  e  $L_{\beta 1}$  de energias 1,97; 9,17; e 10,7eV, respectivamente, do Iridio. A confirmação da presença de irídio na análise *EDS* das amostras permite afirmar que a técnica é capaz de detectar pequenas concentrações do composto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  numa matriz orgânica (Spiro2-CBP). O sinal *EDS* do carbono é devido aos compostos orgânicos e à presença do filme de C que recobre a grade de Cu

usada como substrato. O tempo de exposição ao feixe de elétrons provoca uma degradação quase instantânea do filme orgânico. Para minimizar este efeito foi realizado um segundo teste depositando um filme mais espesso.

A Fig.5.50 mostra o resultado desta segunda análise: (a) imagem por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM* de um filme de 40nm de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP com 10% de concentração em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  e (b) o sinal *EDS* da mesma amostra em diferentes áreas do filme.



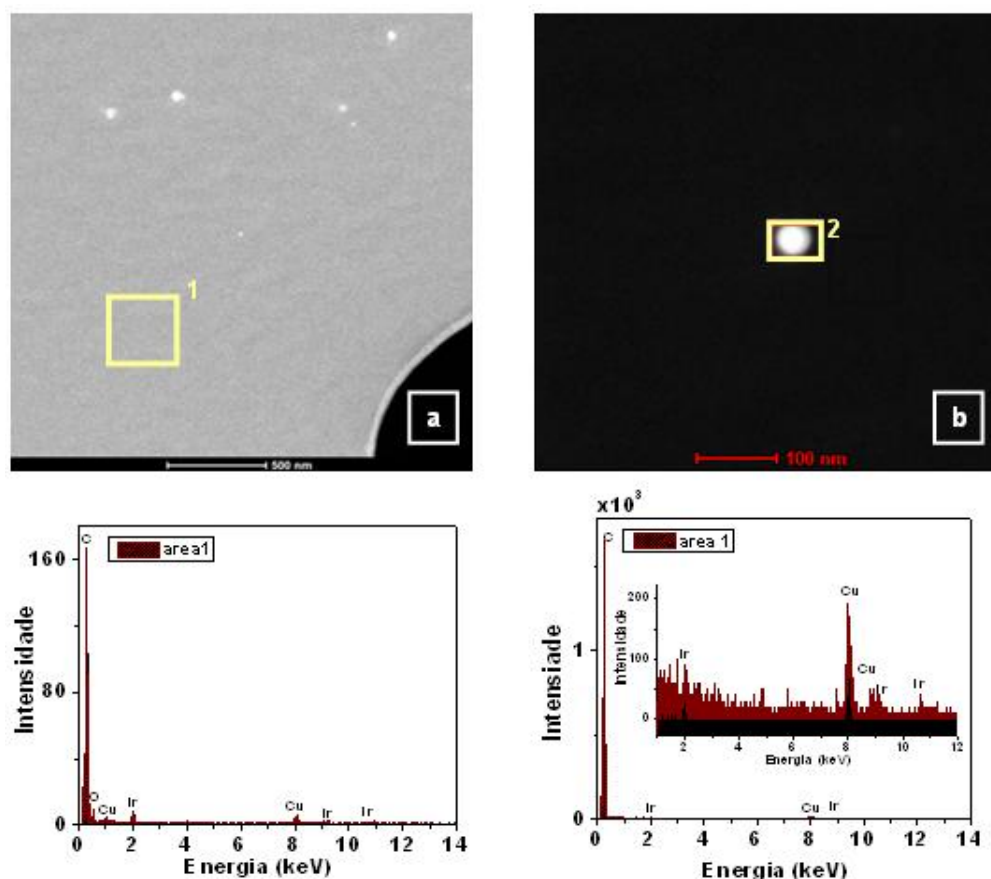
**Figura 5.50:** Micrografia e análise *EDS* do filme de 40nm de espessura e concentração de 10% em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP. (a) Imagem por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM* do filme. (b) Espectros *EDS* nas regiões indicadas nos quadrados 1,3 e 4 confirmando que a amostra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

Na Fig.5.50(a), o contraste Z que observamos nas diferentes regiões no filme de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$  é proveniente do espalhamento elástico dos elétrons na amostra, gerando grandes ângulos que são dependentes ao quadrado do número atômico Z dos átomos que o conformam. Este tipo de imagem é realizado unicamente no microscópio eletrônico de transmissão por varredura (*STEM*), e a vantagem deste modo é que é possível obter o sinal *EDS* no mesmo tempo. A análise *EDS* da área 2 não mostrou sinais de emissão de raios X. Na área 1, a análise *EDS* mostra a presença de C, O, Pb, e Ca, mas não observou-se presença de irídio. Já nas áreas 3 e 4 foram observadas linhas de emissão do irídio como também emissões de C e O, e na área 3, observamos também a presença de Ca. As contagens dos sinais *EDS* nas diversas áreas da amostra são bastante baixas (Fig.5.50b). Portanto, para continuar as análises foi decidido aumentar a concentração de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  acima de 10% em massa na amostra.

Na Fig.5.51, mostramos em: (a) e (b) imagens em campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM*, do filme co-depositado de 40nm de espessura e 30% de concentração em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  na matriz Spiro2-CBP.

A diferença entre as micrografias (a) e (b) é o contraste da imagem. Abaixo de cada micrografia é mostrado o sinal *EDS* das respectivas áreas do mesmo filme. Na micrografia da Fig.5.51(a) os pontos mais claros são devidos a uma maior quantidade de massa (aglomeração do composto orgânico) que espalha um maior número de elétrons que são coletados pelo detector *HAADF*. A Fig.5.51(b) com um contraste diferente apresenta a imagem de um destes aglomerados.

O sinal *EDS* da região 1 (aprox.  $250 \times 250 \text{nm}^2$ ) na micrografia da Fig.5.51(a) revela a presença de C, O e as três linhas de Irídio. A análise da região 2, em Fig.5.51(b), que possui uma área menor (cerca de  $50 \times 50 \text{nm}^2$ ) e que representa um destes aglomerados, revela quase exclusivamente Ir, com a exceção do sinal de Cu devido ao substrato (observar o aumento da Fig.5.51(b)). Isto é uma clara evidência do fato que os aglomerados são, na maioria das regiões com alta concentração de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ .

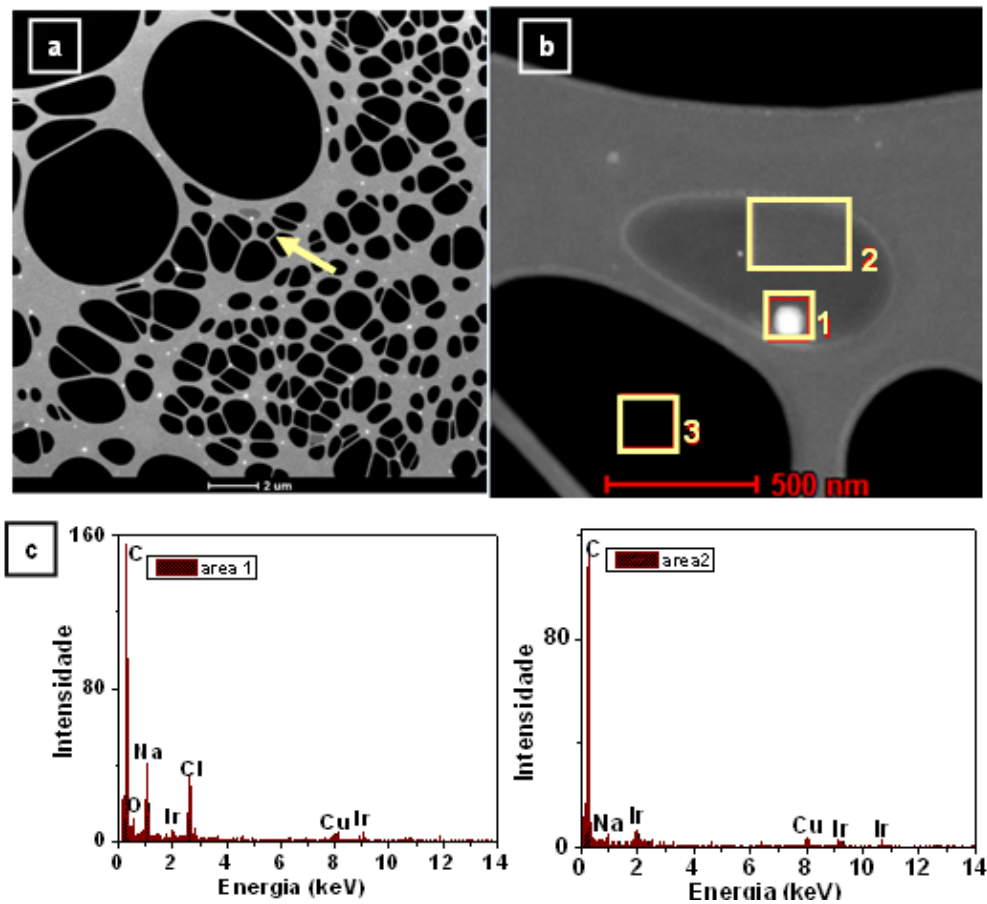


**Figura 5.51:** Observação e análise *EDS* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP. (a) e (b) Imagens por campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM*. Abaixo de cada imagem são reportados os respectivos espectros *EDS* das regiões indicadas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

Na Fig.5.52 mostramos em: (a) e (b) imagens em campo escuro (*HAADF*) no modo *STEM* e (c) o sinal *EDS* das diferentes áreas da micrografia (b) do filme co-depositado com uma espessura de 40nm e 30% de concentração em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  na matriz Spiro2-CBP. A região indicada pela seta na micrografia (a) é a ampliação observada na micrografia (b). Na última é possível observar um cristal de cloreto de sódio na região 1. A análise *EDS* deste cristal (Fig.5.52(b)) mostra linhas de C, O, Na, Ir e Cl indicando uma contaminação de NaCl que pode ser ocasionada durante a manipulação da amostra. Por outro lado, a análise *EDS* da região com a membrana de carbono mais fina (região 2) revela emissões de C, Na e Ir sendo as linhas de irídio mais intensas nesta região. Apesar de realizar as análises da micrografia da Fig.5.52(b) e ter registrado que aqueles pontos muito intensos são contaminação de Ca (Fig.5.52(a)), encontramos na micrografia da Fig.5.52(b) pontos menos intensos entre as

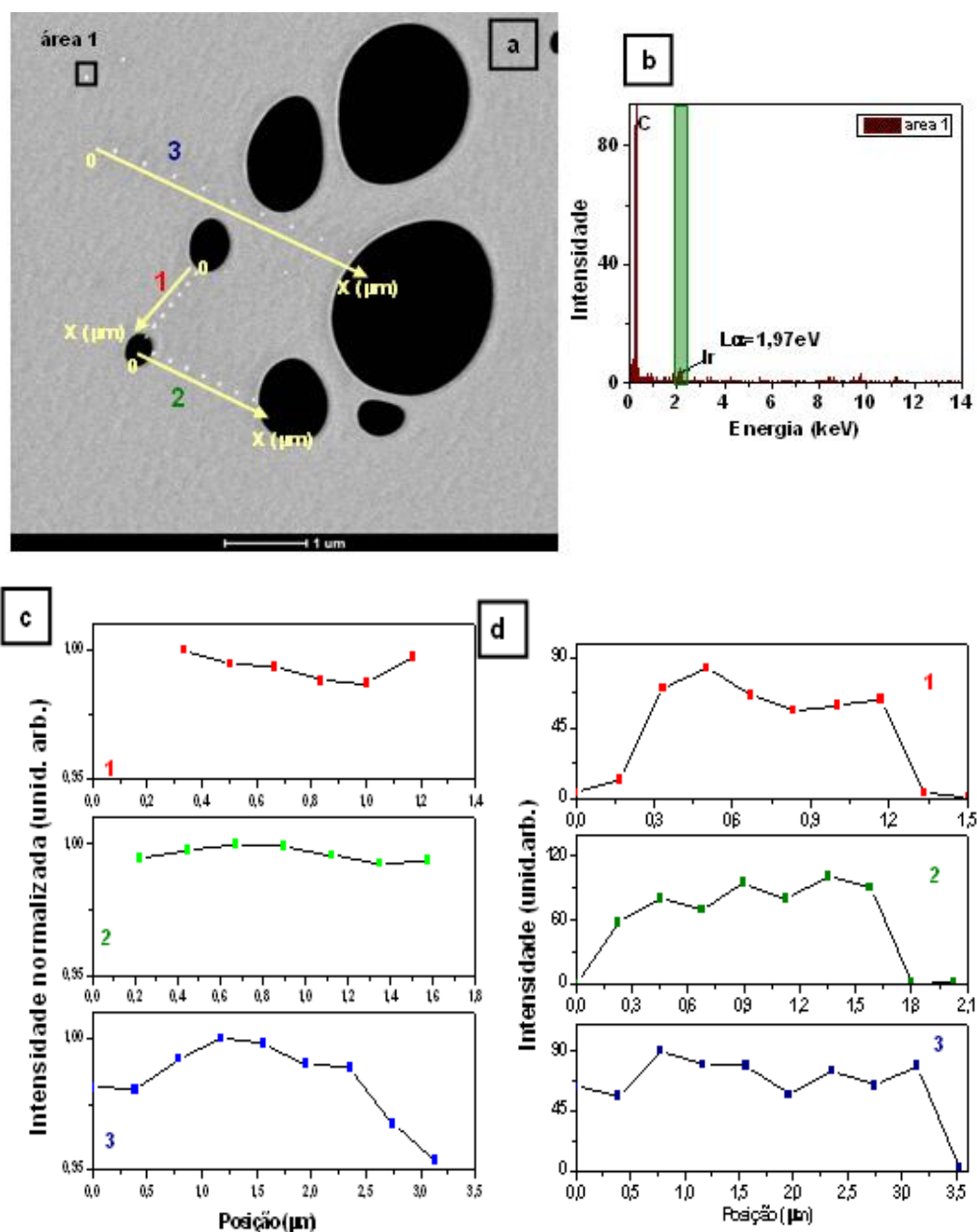


bordas e interior do filme que não possuem a estrutura cristalina do NaCl e que são justamente os aglomerados de composto orgânico vistos nas análises anteriores (Fig.5.51).



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

Na Fig.5.53 apresentamos as análises de três linhas de *EDS*, nas quais escolhemos para coleta o sinal do Irídio  $L\alpha$  (Fig.5.53(b) – faixa de energia de 1,9 a 2,146 KeV) e ao mesmo tempo observamos a intensidade do sinal detectado no *HAADF* do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP. Na micrografia de  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  (Fig.5.53(a)) observamos as três linhas que foram varridas com o microscópio. As curvas que mostramos na Fig.5.53(c) são os sinais do detector *HAADF* que é a resposta do espalhamento dos elétrons no filme em função da posição do filme. Por outro lado, a Fig.5.53(d) mostra o sinal *EDS* em função da posição do filme para as três linhas.



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

As curvas do detector HAADF em função da distância (Fig.5.53(c)) mostram variações na intensidade dos sinais, indicando uma não homogeneidade do filme co-depositado. Por outro lado, os resultados de intensidades EDS (Fig.5.53(d)), apresenta as mesmas variações mais acentuadas no sinal confirmando que a distribuição do composto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  no



filme não é do todo homogêneo, com uma porcentagem de erro mais elevada, observar a Tabela 5,15.

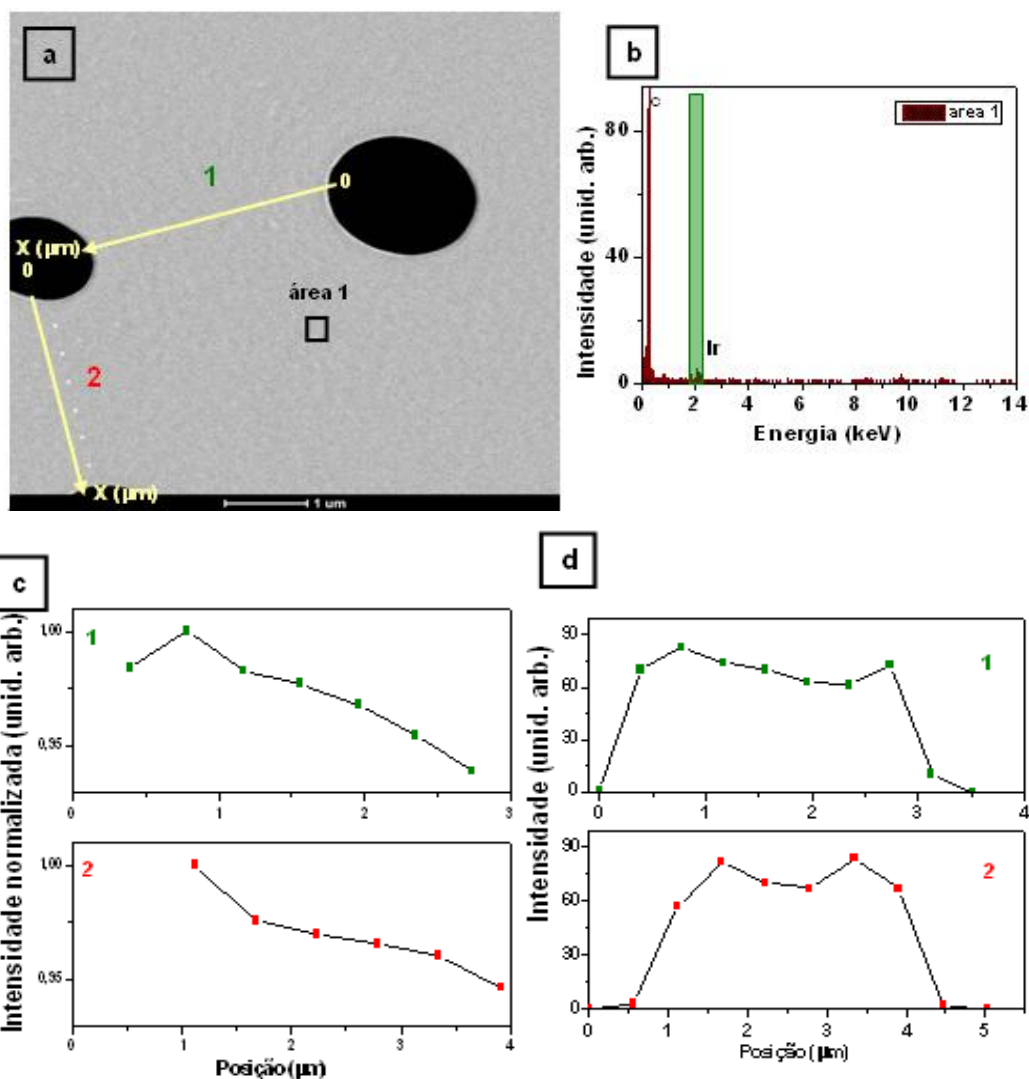
**Tabela 5.15:** Valores meios dos sinais receptadas pelos detectores *HAADF* e *EDS*

Detectores	Linha 1	Linha 2	Linha 3
<i>HAADF</i>	1,021±0,002	1,052±0,001	0,977±0,005
<i>EDS</i>	66,2±2,3	82,1±6,2	71,4±3,7

Com a finalidade de melhorar estas variações nos dois sinais (*EDS* e *HAADF*) detectados pelos filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP e portanto a homogeneidade do filme, utilizou-se a técnica de vibração do substrato na co-deposição térmica do filme de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP. As condições da deposição foram as mesmas que no estudo anterior. A frequência de vibração do substrato foi de 100 Hz e amplitude na ordem do  $\mu\text{m}$ . As taxas de deposição do dopante/matriz foram de 0,106  $\text{\AA}/\text{s}$  e 1,5  $\text{\AA}/\text{s}$ , respectivamente.

Na Fig.5.54 mostramos de igual forma que no caso anterior (Fig.5.53) as análises de duas linhas de *EDS*, nas quais escolhemos para coleta o sinal do Iridio  $L\alpha$  (Fig.5.54(b) – faixa de energia de 1,9 a 2,146 KeV) do filme de 40nm de espessura e concentração de 30% em massa de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  em Spiro2-CBP, mas neste caso o filme foi submetido ao efeito da vibração do substrato. Na micrografia de  $7 \times 7 \mu\text{m}^2$  (Fig.5.54(a)) observamos as duas linhas que foram analisadas com o microscópio e a região (área 1). As curvas que mostramos na Fig.5.54(c) são os sinais de intensidade do detector *HAADF* e na Fig.5.54(d) as curvas do sinal *EDS*, as duas em função da posição do filme na linha.

As curvas do detector *HAADF* (Fig.5.54(c)) mostram uma tendência a diminuição do sinal em função da distância. Apesar de esse decréscimo as duas linhas apresentam o mesmo formato, indicando homogeneidade. Por outro lado, os resultados de intensidades *EDS* (Fig.5.54(d)), mostram que não existem variações muito altas de sinal como foram vistas na Fig.5.53d na distribuição do composto  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  no filme, conforme Tabela 5,16.



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

**Tabela 5.16:** Valores meios dos sinais receptados pelos detectores *EDS* e *HAADF* usando a técnica de vibração do substrato na co-deposição do filme  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ :Spiro2-CBP.

Detector	Linha 1	Linha 2
<i>HAADF</i>	$0,9583 \pm 0,006$	$0,9171 \pm 0,005$
<i>EDS</i>	$71,2 \pm 3,9$	$70,6 \pm 6,3$

Apesar de observar uma diferença nos sinais *EDS* e *HAADF* dos filmes co-depositados que foram ou não submetidos à técnica de vibração, não é possível concluir de forma categórica, com estes valores, que a técnica de vibração do substrato pode homogeneizar o filme co-depositado, é necessário realizar mais medidas para obter uma melhor estatística.

### 5.4.3. Análises elétricas dos OLEDs fabricados utilizando a técnica de vibração

Uma vez analisados os aspectos morfológicos do uso da técnica de vibração do substrato em filmes de compostos orgânicos, esta mesma técnica foi utilizada na fabricação de OLEDs.

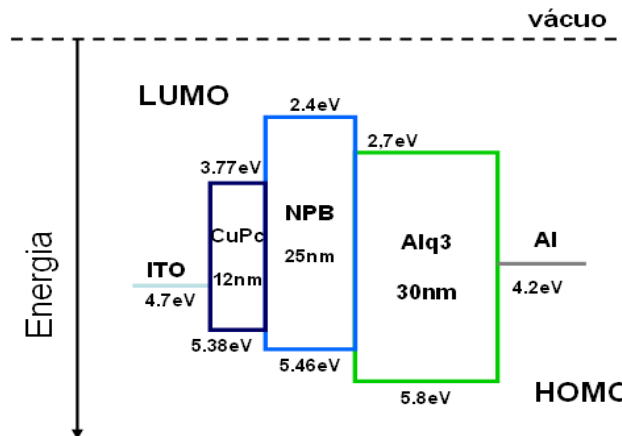
A estrutura dos dispositivos utilizada para este estudo foi à seguinte (espessura nm):

**Dispositivo 9:** ITO/ CuPc (12)/  $\beta$ -NPB (25)/ Alq<sub>3</sub> (50)/ Al (120).

Trata-se, portanto, de um dispositivo “padrão” com uma camada de  $\beta$ -NPB transportadora de buracos e uma camada emissora e transportadora de elétrons Alq<sub>3</sub>. A estrutura foi escolhida pela sua simplicidade com o fim de testar a técnica de vibração do substrato. Eficiências de 0,5 até 2,7 lm / W e luminosidade de 50 até 3000 cd/m<sup>2</sup>, podem ser encontradas na literatura <sup>[214-217]</sup> para dispositivos que utilizam espessuras parecidas das camadas orgânicas e Al ou Al/ LiF como cátodo. As camadas orgânicas foram depositadas sequencialmente, sem quebra de vácuo entre as diferentes fases. O ITO é usado como eletrodo positivo, enquanto o filme de Al foi usado como eletrodo negativo. As taxas de deposição utilizadas foram de 0,1 nm/s e 0,3 nm/s para os orgânicos e o catodo de alumínio, respectivamente. Os dispositivos foram fabricados sem e com vibração do substrato (100Hz, 300Hz e 800Hz). A área ativa do dispositivo ativo foi de aproximadamente 0,5 mm<sup>2</sup>. As curvas características como, densidade de corrente (J) - Tensão (V) e luminância (L) foram medidas simultaneamente, usando uma fonte de tensão/corrente marca Keithley, um medidor de potência óptica de marca Newport e um luminômetro portátil, da marca Konica Minolta.

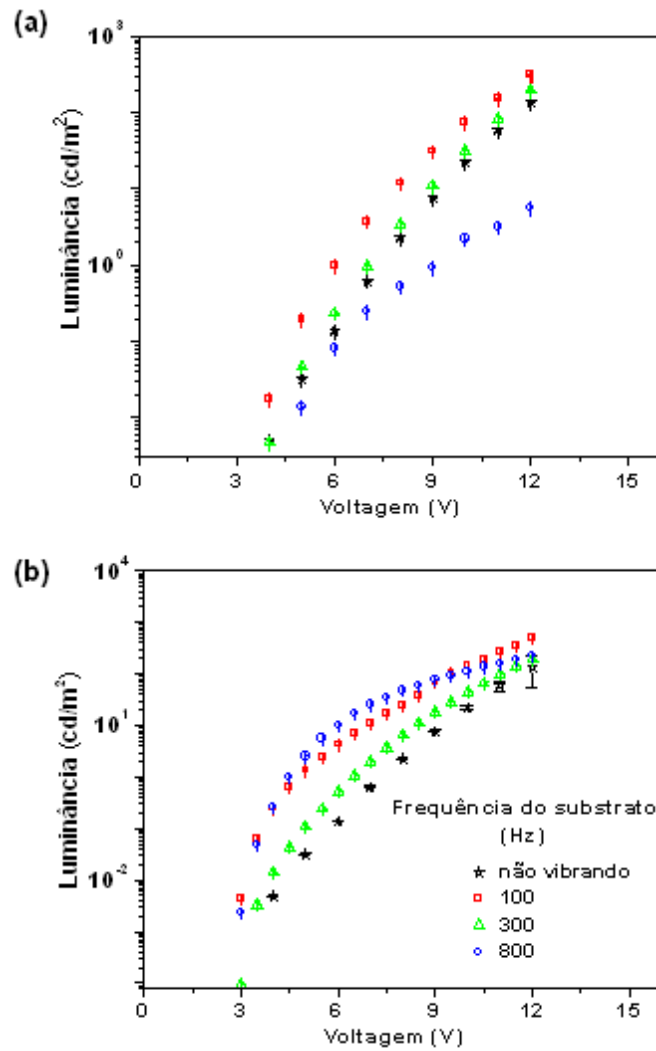
Na Fig.5.55 é mostrado o diagrama dos níveis de energia para o dispositivo 9 com os valores *HOMO* e *LUMO* de cada camada. O CuPc foi depositado sem vibração sobre o ITO, e foi utilizado a fim de reduzir a barreira de potencial entre o ITO e a camada transportadora de buracos ( $\beta$ -NPB) <sup>[218]</sup>.

Vale a pena mencionar que os resultados aqui apresentados são o produto de uma média de três dispositivos fabricados para cada condição experimental. Na fabricação dos *OLEDs* obtiveram-se curvas que apresentam um desvio padrão de 0.5% e 3% para o substrato vibrando e o substrato não vibrando, respectivamente.



**Figura 5.55:** Estrutura do *OLED* com emissão no verde usado em este estudo, indicando os níveis de energia dos materiais orgânicos.

As curvas da luminância em função da tensão, (Fig.5.56(a)), referem-se a um grupo de dispositivos fabricados com o substrato submetido a diferentes frequências de vibração apenas durante a evaporação do Alq<sub>3</sub>. Há uma melhora evidente do desempenho dos dispositivos quando o substrato é submetido a vibrações.

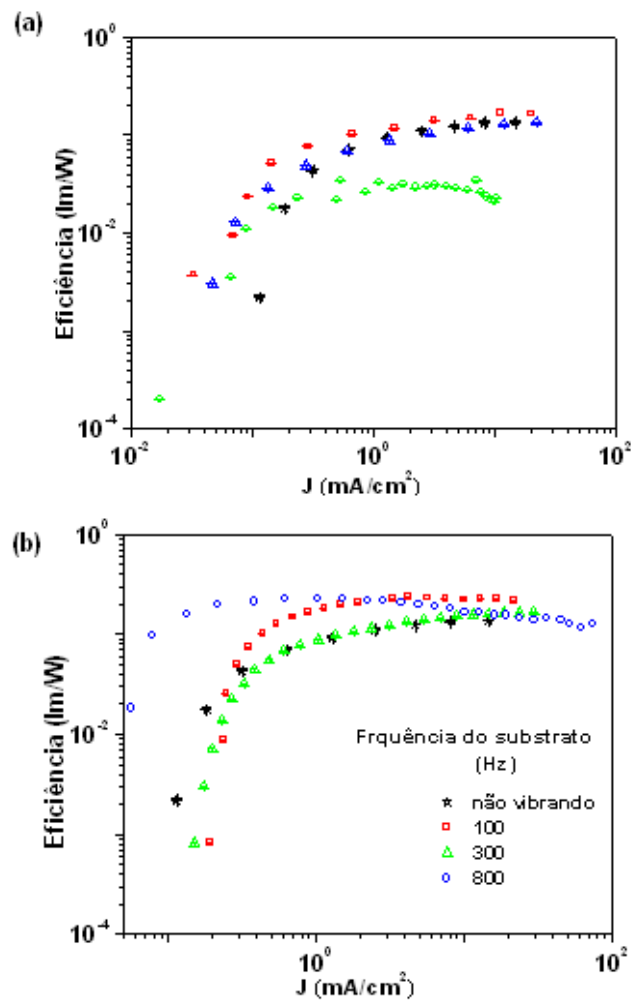


**Figura 5.56:** Curvas luminância – tensão dos *OLEDs* fabricados em dois condições experimentais diferentes: (a) só o filme de  $\text{Alq}_3$  foi depositado com o substrato vibrando, (b) os filmes de  $\text{Alq}_3$  e  $\beta\text{-NPB}$  foram depositados com o substrato vibrando.

A frequência correspondente para o melhor desempenho dos *OLEDs* é de 100 Hz. Este comportamento é confirmado para o caso em que ambas as camadas de  $\text{Alq}_3$  e  $\beta\text{-NPB}$  são depositadas com o substrato vibrando, como mostrado na Fig.5.56(b). Comparando os valores de luminância dos *OLEDs* fabricados sem vibração do substrato, com os valores e luminância dos dispositivos fabricados com vibração do substrato (100 Hz) durante a evaporação do  $\text{Alq}_3$ , e durante a evaporação do  $\text{Alq}_3$  e do  $\beta\text{-NPB}$ , obtemos um aumento de 173  $\text{cd/m}^2$  e 352  $\text{cd/m}^2$ , respectivamente.

O valor da luminância de 173  $\text{cd/m}^2$ , concorda com os valores encontrados para dispositivos fabricados com os mesmos materiais, em condições semelhantes (densidades de corrente), e com arquiteturas semelhantes [187-190]. Definitivamente, as mudanças no catodo de metal usando, por exemplo,  $\text{Mg/Ag}$

ou a adição de uma camada de LiF, permite melhorar consideravelmente o desempenho do dispositivo.



**Figura 5.57:** Curvas da eficiência dos *OLEDs* para duas condições diferentes: (a) somente o filme de Alq<sub>3</sub> foi depositado com o substrato vibrando (100 Hz), (b) os filmes de Alq<sub>3</sub> e  $\beta$ -NPB foram depositados com o substrato vibrando (100 Hz).

Considerando que todos os dispositivos foram fabricados com a mesma arquitetura e nas mesmas condições ambientais, o último resultado corresponde a uma luminância 250% maior, em relação, a um *OLED* fabricado sem a vibração do substrato. Esse aumento pode ser visto nas curvas de eficiência que são apresentados para os diferentes dispositivos na Fig.5.57. Na Fig.5.57(a), observamos os dados para os dispositivos com apenas a deposição do Alq<sub>3</sub> com o substrato vibrando, enquanto na Fig.5.57(b) tanto o Alq<sub>3</sub> e o  $\beta$ -NPB são depositados com o substrato vibrando. A eficiência dos *OLEDs* fabricados com

as duas camadas orgânicas depositadas com o substrato vibrando (100 Hz) é 40% maior do que a obtida para os outros dispositivos.

Estes resultados preliminares e muito promissores confirmam a possibilidade de utilizar a técnica de vibração do substrato como um método “alternativo” ao aumento da temperatura do substrato para aumentar o desempenho dos dispositivos orgânicos.

Medidas adicionais deverão ser realizadas com a finalidade de descobrir a influência do valor da frequência de vibração nas diversas características dos *OLEDs*.

#### 5.4.4. Influência da injeção de carga no desempenho dos *OLEDs*

Otimizar a injeção de carga e o transporte são questões muito importantes para aumentar o desempenho dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos (*OLEDs*). Muito esforço tem sido feito para melhorar, e equilibrar a injeção de elétrons e buracos na camada emissora. O uso de camadas finas de isolantes, entre a camada orgânica e o cátodo tem melhorado dramaticamente o desempenho dos *OLEDs* [218-211]. Um exemplo disso é a inserção da camada de LiF [219-211] entre o Alq<sub>3</sub> e o cátodo metálico para aumentar a injeção eletrônica.

Utilizando camadas ultrafinas de LiF obteve-se uma melhoria na eficiência dos *OLEDs*. No entanto, o efeito da camada de LiF na eletroluminescência dos *OLEDs* ainda permanece ambígua [222,223]. Neste trabalho, foi estudado o efeito da eficiência da EL quando uma camada fina de LiF é crescida entre o Alq<sub>3</sub> (transportador de elétrons) e o cátodo de Alumínio. A estrutura do dispositivo estudado foi (espessura em nm):

##### **Dispositivo 10:**

ITO/CuPc(12)/β-NPB(25)/7%[Ir(fliq)<sub>2</sub>acac]:X/BCP(28)/Alq<sub>3</sub>(20)/LiF(Y)/Al(120)

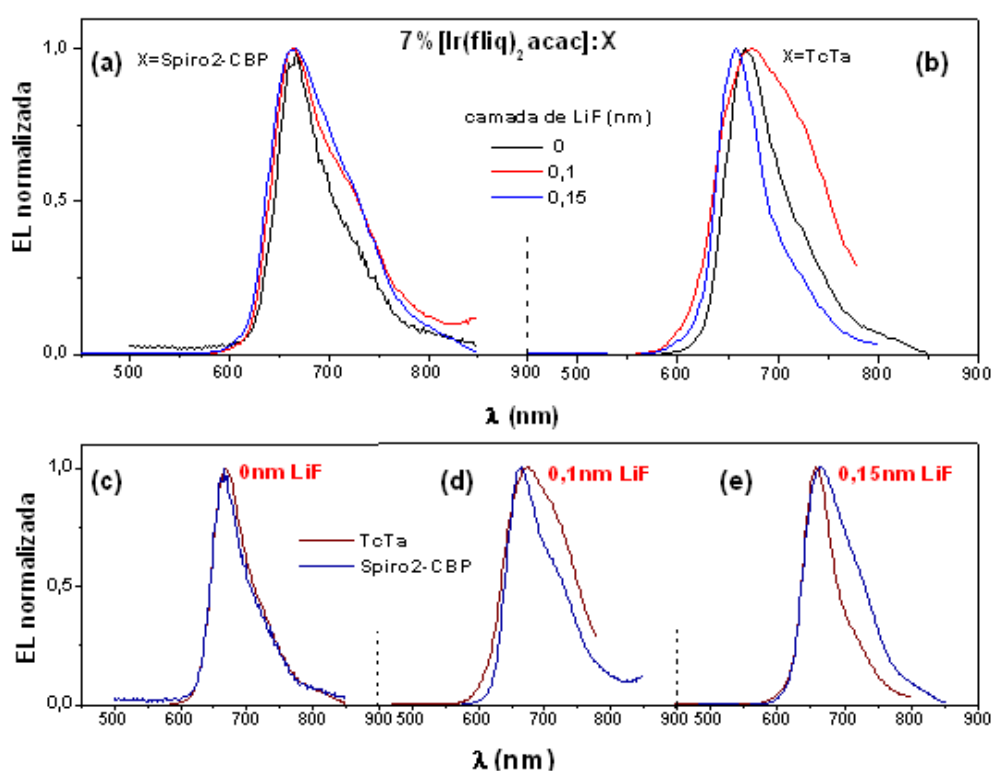
onde X é Spiro2-CBP ou TcTa e Y é igual a 0, 10, 15Å.

Cabe frisar que a camada de CuPc crescida entre o anodo (ITO) e a camada orgânica transportadora de buracos (β-NPB), é também utilizado, para aumentar a estabilidade elétrica e o desempenho dos *OLEDs* diminuindo a rugosidade da camada de ITO e aumentando a injeção de portadores positivos [218,224-226].

Os dispositivos do tipo 10 foram fabricados por evaporação térmica sucessiva com uma quebra de vácuo, entre as camadas emissoras (co-

depositada) e a bloqueadora de buracos (BCP). Todas as espessuras, a exceção da camada de LiF foram mantidas. Foi variada, também, a matriz orgânica (Spiro2-CBP e TcTa) para estudar o seu comportamento em função da variação da injeção de portadores negativos.

Na Fig.5.58, mostramos os espectros de eletroluminescência normalizada, por uma densidade de corrente aplicada de  $0,5\text{mA}/\text{cm}^2$ , para os *PHOLEDs* baseados em  $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{Spiro2-CBP}$  ou TcTa com diferentes espessuras de LiF. Na parte superior e inferior da Fig.5.58, mostramos a comparação dos espectros de EL em função da variação da camada de LiF, e em função da variação da matriz, respectivamente.

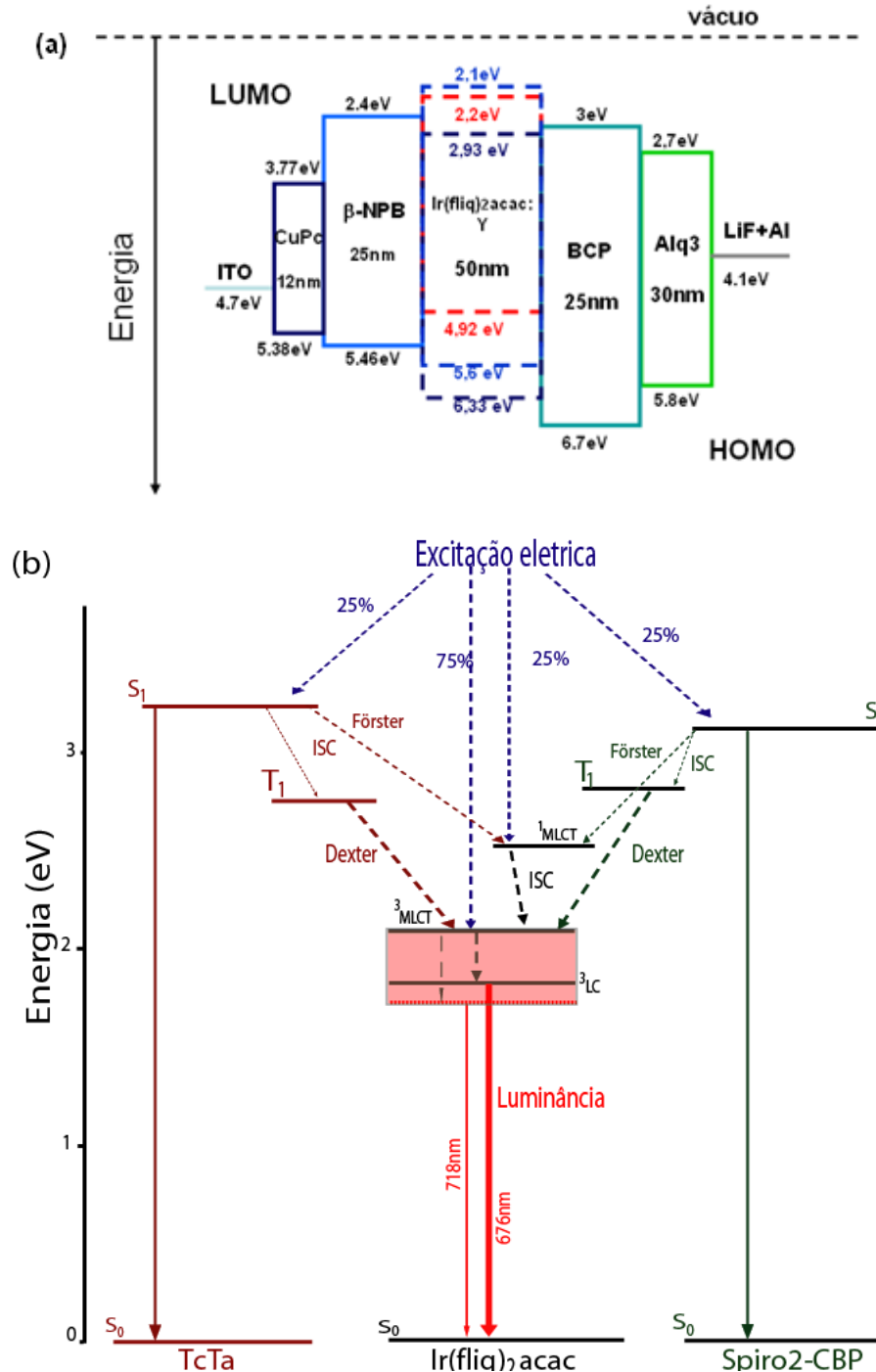


**Figura 5.58:** Espectros de eletroluminescência dos *PHOLEDs* de  $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  em Spiro2-CBP e TcTa, com e sem LiF.

Nos espectros de EL da parte superior da Fig.5.58 observamos que um aumento da espessura de LiF no dispositivo  $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{Spiro2-CBP}$  (a), promove um aumento na largura da banda de EL. No entanto, no caso do *PHOLED* de  $7\%[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{TcTa}$  (b), não existe um comportamento claro da largura da banda em função do aumento da espessura do LiF. Para verificar se o problema é devido à reprodução na fabricação dos *PHOLEDs*, precedeu-se a comparar os espectros de EL mantendo fixa a espessura do LiF, e variando a matriz da camada emissora. Na Fig.5.58(c) é possível ver que a banda de EL é



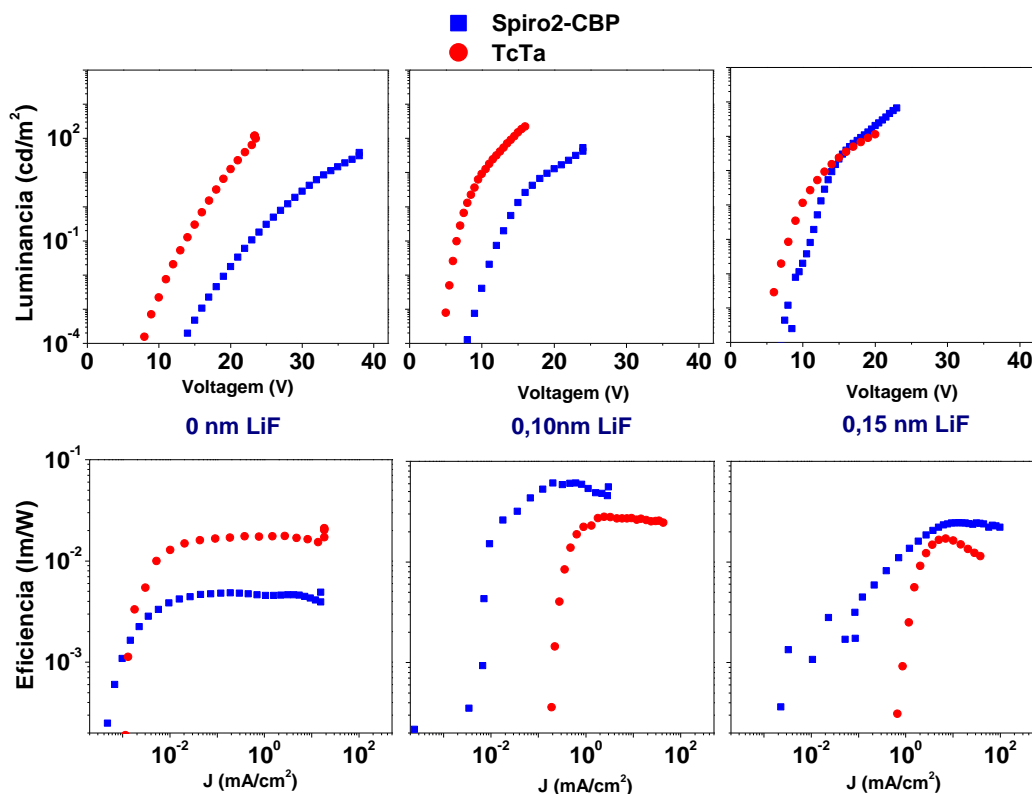
praticamente a mesma para as duas matrizes, sendo que os dispositivos foram fabricados em tempos diferentes. Portanto, podemos concluir que a variação na largura da banda de EL nos PHOLEDs de 7%[Ir(fliq)<sub>2</sub>acac]:TcTa não é devida a um problema de reprodutibilidade dos dispositivos.



**Figura 5.59:** (a) Estrutura do dispositivo 10 no diagrama rígido de bandas de energia das diferentes camadas orgânicas. Para os eletrodos (ITO e Al) é indicada a energia da função de trabalho e para os orgânicos os níveis de HOMO e LUMO e (b) Diagrama de bandas de energia e processos de transferência de energia dos PHOLEDs de Ir(fliq)<sub>2</sub>acac: Spiro2-CBP e Ir(fliq)<sub>2</sub>acac: TcTa.

Observando a Fig.5.59(a) e analisando o *HOMO* e *LUMO* da camada emissora dos PHOLEDs 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{TcTa}$  e 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{Spiro2-CBP}$ , observamos que as energias dos níveis *HOMO* e *LUMO* do PHOLED que contém Spiro2-CBP são mais negativas, do que as do PHOLED que possui TcTa. Isso quer dizer que a variação da espessura na camada de LiF será mais evidente no caso dos PHOLEDs 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]:\text{TcTa}$  (Fig.5.58(b)). Em outras palavras, aumentando a camada de LiF é provável que aconteça uma saturação de portadores na camada emissora, provocando uma aniquilação tripleto e, portanto, uma diminuição da eficiência da EL do dispositivo <sup>[21]</sup> (Fig.5.58(e)). Estas afirmações podem ser confirmadas observando a Fig.5.59(b), onde o nível de tripleto do TcTa encontra-se mais perto do estado de tripleto do complexo de Iridio que o estado de tripleto da matriz Spiro2-CBP.

Na Fig.5.60, observamos que os dispositivos fabricados sem a camada do LiF e com a matriz TcTa, são os dispositivos mais eficientes. Neste caso, a recombinação dos portadores depende muito dos valores *HOMO* e *LUMO* (Fig.5.59(a)) que possuem os respectivos compostos orgânicos.



**Figura 5.60:** Curvas de luminância (cd/m<sup>2</sup>) e eficiência em função da tensão e densidade de corrente, respectivamente, dos PHOLED de 7% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  em Spiro2-CBP e TcTa, com e sem LiF.

## 5.5. PHOLEDs com emissão branca baseados nos complexos de Ir<sup>3+</sup>

A iluminação de estado sólido é uma das múltiplas aplicações dos *PHOLEDs*. Para obter fontes de iluminação de luz branca é preciso ter um espectro de eletroluminescência em toda a região do visível. Portanto, um dispositivo eletroluminescente precisa empregar múltiplos emissores que são ou co-depositados em uma única camada emissiva ou distribuídos em camadas ou regiões diferentes do dispositivo.

Nesta tese foi investigada a possibilidade de utilizar os compostos de Irídio estudados para o desenvolvimento de *PHOLEDs* com emissão de luz branca. A emissão branca corresponde as coordenadas  $X = 0,33$  e  $Y = 0,33$  no diagrama CIE. Diferentes arquiteturas de *PHOLEDs* foram fabricadas para alcançar uma boa eficiência de EL e são discutidas abaixo. Para este trabalho foi utilizado o novo complexo  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$  como emissor verde em todas as estruturas. Os dispositivos estudados foram (as espessuras entre parêntesis são em nm):

### **Dispositivo 11:**

ITO/CuPc(12)/ $\beta$ -NPB(25)/5% $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ :6% $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP(50)/Spiro2-CBP(6)/BCP(28)/Alq<sub>3</sub>(20)/LiF(0,1)/Al(120)

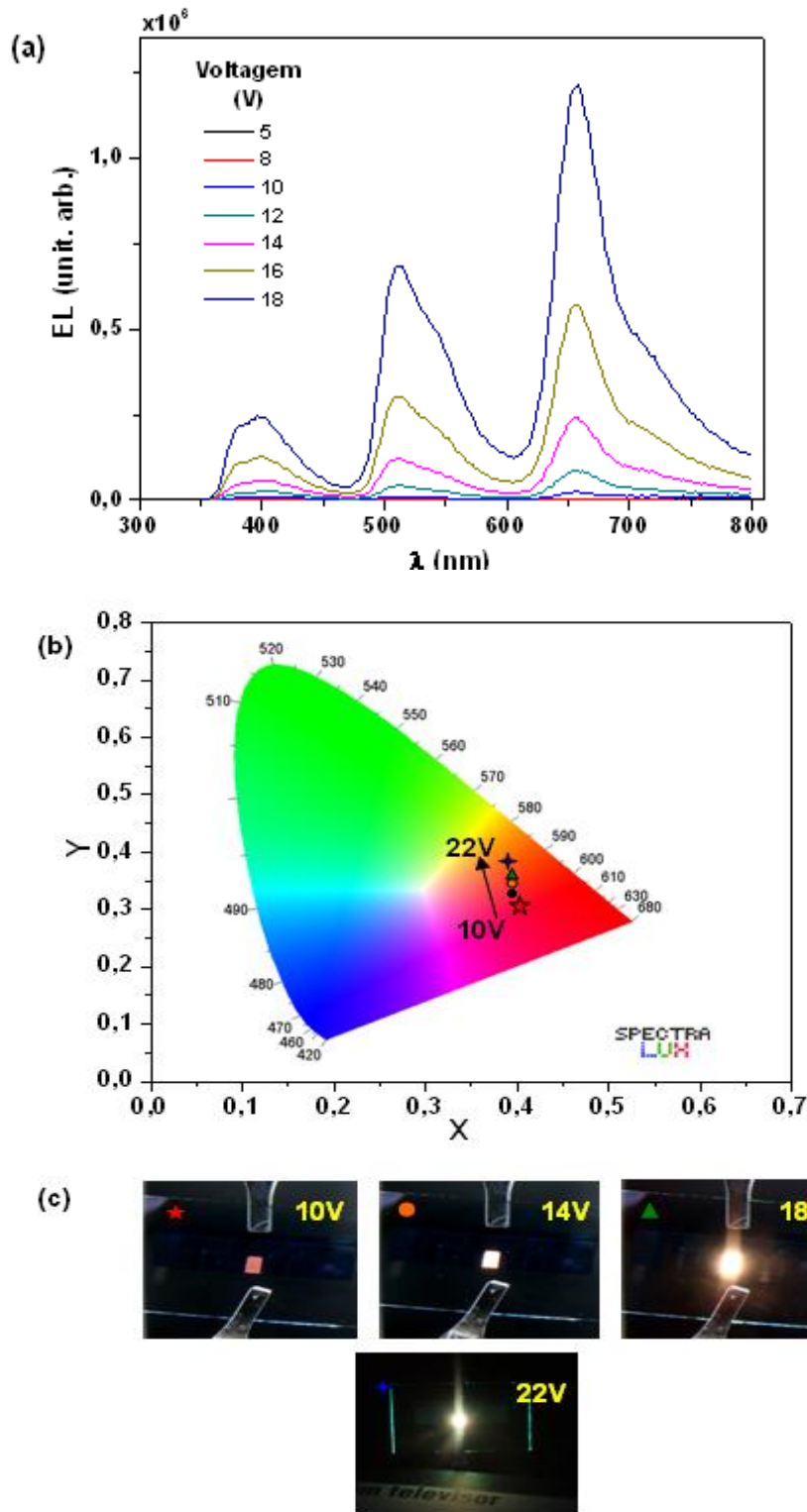
### **Dispositivo 12:**

IITO/CuPc(12)/ $\beta$ -NPB(25)/Spiro2-CBP(5)/12% $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ :Spiro2-CBP(9)/10% $[\text{Ir}(\text{tpb})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP(9)/Spiro2-CBP(13)/5% $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ :Spiro2-CBP(6)/10% $[\text{Ir}(\text{tpb})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP(6)/BCP(28)/Alq<sub>3</sub>(20)/LiF(0,1)/Al(120)

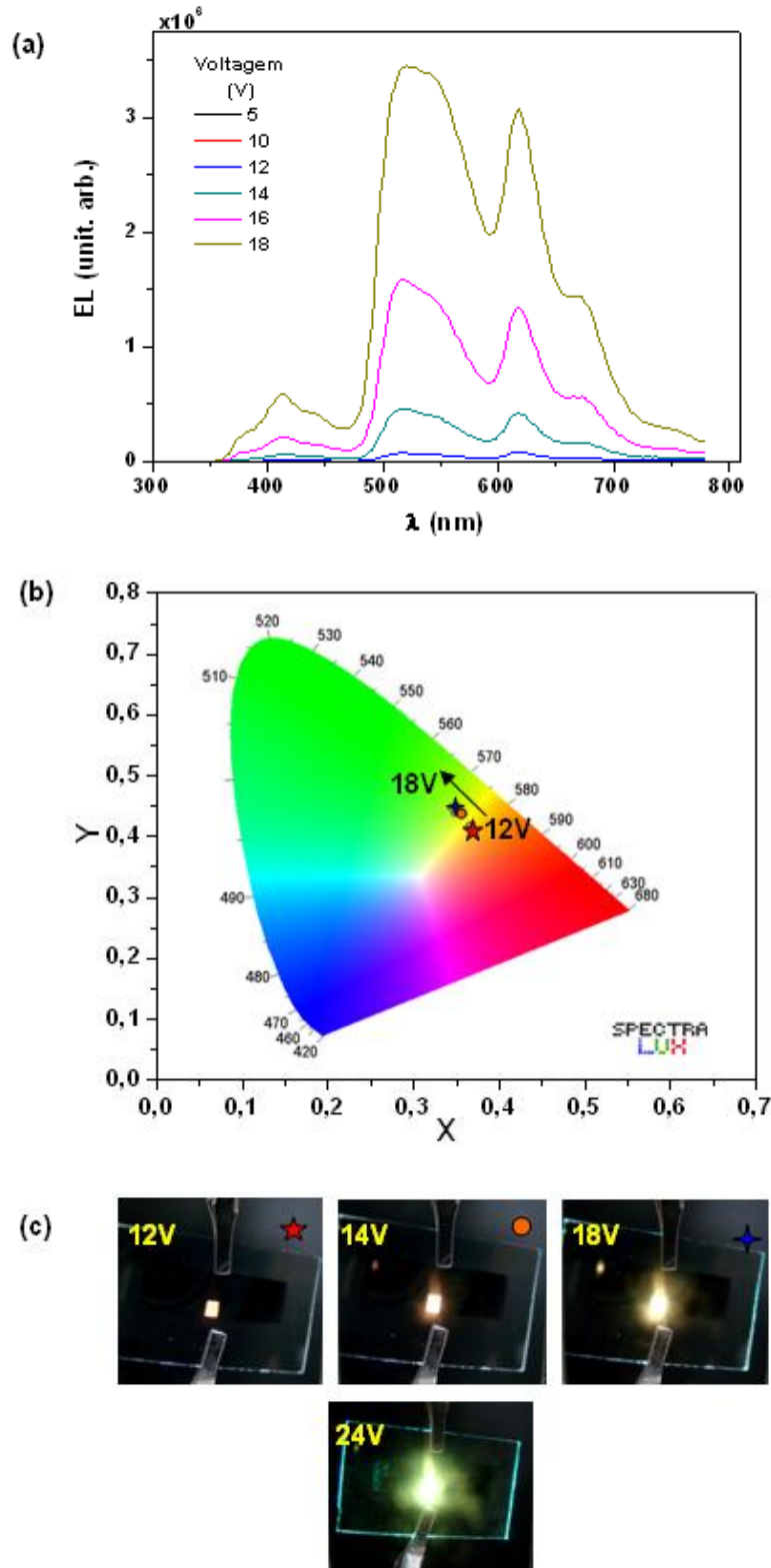
### **Dispositivo 13:**

ITO/CuPc(12)/ $\beta$ -NPB(25)/10% $[\text{Ir}(\text{btp})_2\text{acac}]$ :Spiro2-CBP(30)/ $\beta$ -NPB(10)/10% $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$ :Spiro2-CBP(30)/ $\beta$ -NPB(10)/BCP(25)/Alq<sub>3</sub>(20)/LiF(0,1)/Al(120)

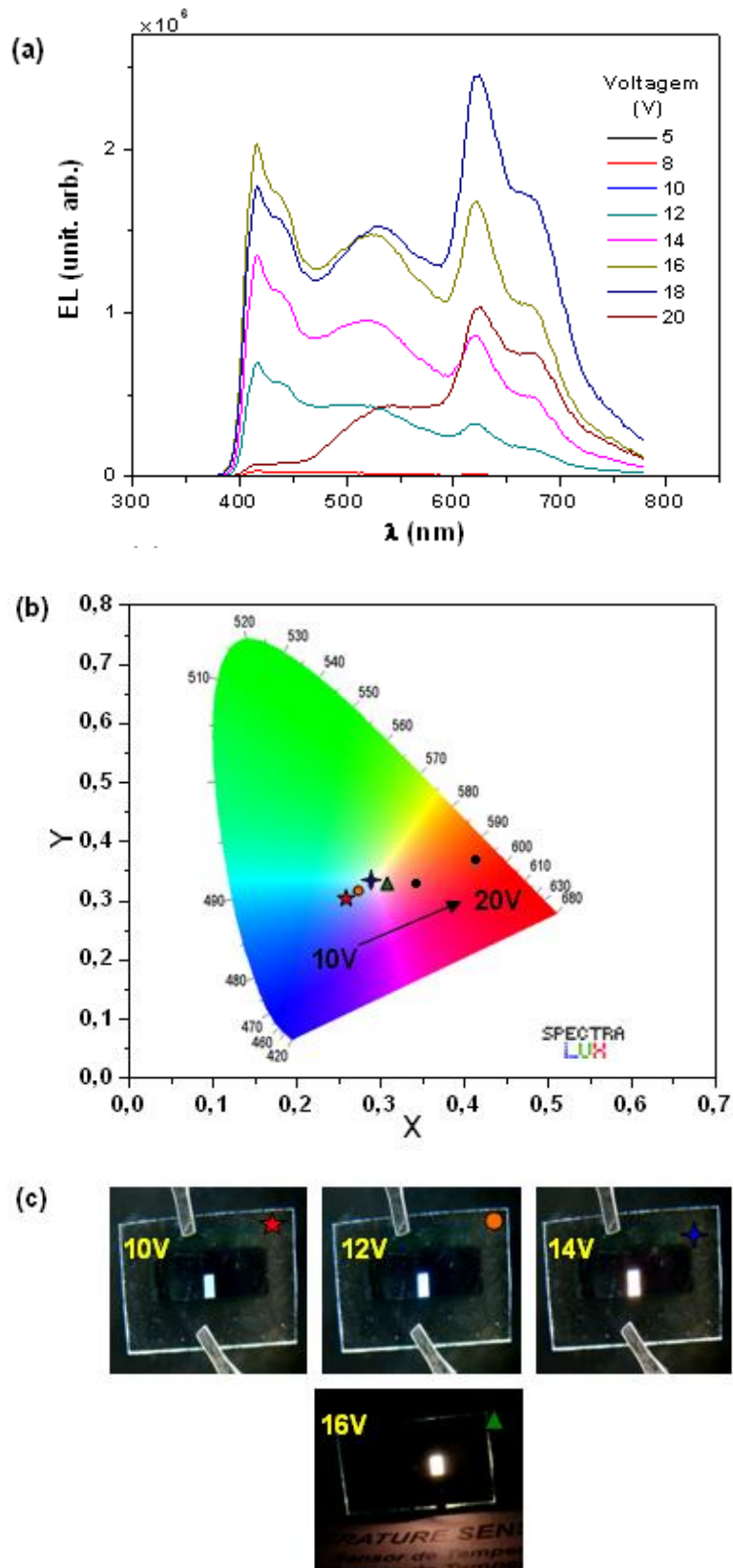
Nas Figuras de 5.61 à 5.63, mostramos em: (a) os espectros de EL dos *PHOLEDs* fabricados em função da tensão aplicada; (b) as coordenadas CIE em função da tensão no *PHOLED*; e (c) as fotos dos *PHOLEDs* para diferentes tensões aplicadas. Na Fig.5.61 observamos a banda de EL do  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  em 650nm muito mas intensa que as outras bandas. A emissão do dispositivo é, portanto deslocada para o vermelho. A ausência de uma banda intensa no azul reforça este fato. Devido ao fato de não possuir um complexo fosforescente no azul se optou para utilizar emissores fluorescentes nesta região, mudando a arquitetura do dispositivo.



**Figura 5.61:** (a) Espectros de EL do dispositivo 11 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo.



**Figura 5.62:** (a) Espectros de EL do dispositivo 11 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo.



**Figura 5.63:** (a) Espectros de EL do dispositivo 13 em função da tensão aplicada, (b) coordenadas de CIE do dispositivo em função da tensão aplicada e (c) fotos do *PHOLED* com diferentes tensões aplicadas ao dispositivo.

No segundo dispositivo (Fig.5.62), fabricou-se uma estrutura ligeiramente mais complexa que a primeira. Cresceu-se uma fina camada do emissor singleto (Spiro2-CBP) após crescer a camada transportadora de buracos ( $\beta$ -NPB) e no meio das duas camadas co-depositadas. O objetivo neste caso é compensar a perda de emissão do azul, utilizando a emissão do mesmo material usado como matriz. Desta vez, a co-deposição dos emissores tripleto foi realizada em camadas diferentes e em regiões diferentes. Na Fig.5.62, observamos que apesar da inserção das camadas finas de Spiro2-CBP, o espectro de EL continua tendo pouca contribuição na região do azul. Apesar disso, obtivemos uma melhoria nas intensidades das bandas de EL dos emissores vermelho e verde. Em outras palavras, com o aumento da tensão aplicada a cor do dispositivo se manteve quase constante, como se observa no diagrama CIE.

Depois dos resultados do “dispositivo 12” se precedeu a fabricar o dispositivo 13 onde, desta vez, foram utilizadas finas camadas de  $\beta$ -NPB no meio das camadas co-depositadas e antes do crescimento da camada bloqueadora de buracos (BCP). Como o  $\beta$ -NPB é um emissor singleto no azul e não possui níveis de tripleto mais alto que os níveis de tripleto dos emissores fosforescentes foram possíveis aumentar a eficiência da emissão nesta região.

Na Fig.5.63, é possível observar o resultado obtido com este dispositivo. A cor do *PHOLED* continua dependendo do valor da tensão aplicada, mas por uma tensão de 14V o dispositivo fornece uma emissão praticamente branca ( $X=0,33$  ;  $Y=0,32$ ). Para tensões menores ou maiores de 14V a emissão varia do azul ao vermelho, respectivamente. O problema que enfrentamos e que é muito difícil eliminar os decaimentos não radiativos (“quenching”) quando se aumenta a tensão no dispositivo. Observando o diagrama de cromaticidade (Fig.5.63) se nota como a área de recombinação dos portadores elétron/buraco se movimenta em função da tensão aplicada até chegar a uma saturação na região vermelha do dispositivo. Podemos concluir este estudo preliminar afirmando que, para ter um OLED com emissão branca é necessário que as emissões no azul, verde e vermelho tenham a mesma “natureza”: o seja que os três compostos orgânicos possuam decaimentos radiativos já seja desde o estado de singleto ou de tripleto. Como o objetivo é ter dispositivos com alta eficiência, é bom escolher emissores tripleto. Por outro lado, a arquitetura do dispositivo é outro fator importante a ser considerado para o resultado final. De fato a pureza de cor (branco) deve ser independente da tensão aplicada, e deverá ser obtida, também, com uma escolha apropriada do número de camadas e das respectivas espessuras.