

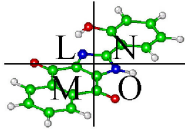
**“Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED”**

EMY NIYAMA

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Valter Stefani

Porto Alegre - 12/2008



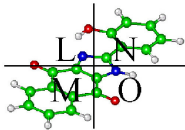
Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Dedico este trabalho a minha família**

Aos meus pais Aroldo e Mitiko

E irmãos Alexandre e Ricardo

Pelo apoio e paciência.



### Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Valter Stefani pela orientação e oportunidade. Agradeço por receber como aluna uma paulista desconhecida.

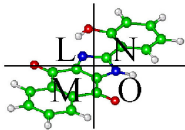
Ao Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch do Departamento de Química Orgânica do IQ UFRGS por “mostrar a luz no fim do túnel”.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto Brito do Departamento de Química Geral e Inorgânica do IQ-USP/SP, meu orientador de mestrado que manteve as portas do “Laboratório dos Elementos do Bloco f” abertas e que colaborou na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marco Cremona do Departamento de Física da PUC-RJ por me receber em seu laboratório e por possibilitar a confecção dos *Organic Light Emitting Diodes* - OLED

A Profa. Dra. Alaíde Mammana da Divisão de Mostradores de Informação do CenPRA – Campinas/SP pelo auxílio e por todas as oportunidades na área de mostradores de informação. Agradeço, sobretudo pela calorosa acolhida, os ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Giancalo Espósito de Souza Brito do departamento de Física Experimental do IF-USP/SP por me auxiliar a trilhar o caminho que escolhi.



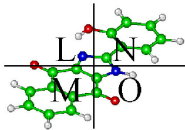
Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

### **Agradecimento aos amigos**

A Joaneete e Adão Zanandrea, que me receberam de braços abertos em Porto Alegre e que me ajudaram em momentos difíceis. Eu tenho muito apreço e carinho por vocês que hoje fazem parte da minha família.

A Selma Nakamoto Koakuzu e Noemi Morimatsu Taga, grandes amigas de longa data agradeço a amizade, as longas conversas e todas as baladas.

Aos meus grandes amigos Cícero S. Macedo Filho e Angélica Pretto agradeço pela ajuda nas horas difíceis, os conselhos e pelas baladas também.



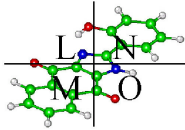
### **Ainda Agradecendo**

Aos alunos do grupo de pesquisa do Prof. Marco Cremona – PUC-RJ: Sérgio, Rafael, Cristiano, Vanessa, Kelly e Washington que permitiram a conclusão desse trabalho com a confecção dos dispositivos eletroluminescentes e pela amizade, mesmo em um tempo tão curto de permanência no Rio de Janeiro.

A NODDtech, uma empresa que fundei junto com meus sócios durante o doutorado, que se tornou um objetivo de vida e a concretização de anos de pesquisa.

Aos colegas do “Laboratório de Novos Materiais Orgânicos” - Departamento de Química Orgânica do IQ UFRGS.

A todos os docentes, funcionários e discentes que tornaram possível a realização deste trabalho.



Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

### **As Agências de Fomento à Pesquisa**

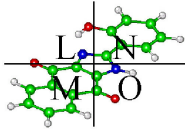
A CNPq

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

*A Merck Liquid Crystal*

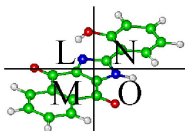
A FAPERGS

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul



## Índice Geral

<b>Índice Geral.....</b>	<b>7</b>
<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>10</b>
<b>Índice de Tabelas.....</b>	<b>17</b>
<b>Índice de Equações.....</b>	<b>19</b>
<b>Índice de Abreviaturas e Símbolos.....</b>	<b>21</b>
<b>Produção Científica Relacionada ao Doutorado.</b>	<b>24</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>26</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>28</b>
<b>1 Objetivos .....</b>	<b>30</b>
<b>2 Introdução .....</b>	<b>32</b>
2.1 Terras Raras .....	32
2.2 Complexos de Terras Raras contendo $\beta$ -dicetonas.....	35
2.3 Ligantes Sulfóxidos e Fosfinóxidos.....	39
2.4 Eletroluminescência .....	40
2.4.1 Injeção e Transporte de Cargas em Materiais Orgânicos .....	43
2.4.2 Mecanismos de Injeção de Portadores de Carga em Camadas Orgânicas .....	44
2.4.3 Influência do Processo de Transporte na Condutividade Elétrica	48
2.4.4 Características de Corrente vs Voltagem em OLEDs.....	50
2.4.5 Determinação das Energias dos Níveis HOMO e LUMO dos Compostos Orgânicos .....	54



2.4.6	Obtenção dos Parâmetros Eletroquímicos.....	55
2.4.7	Eletrodos Quimicamente Modificados .....	58
2.5	Diagrama de Cromaticidade CIE.....	59

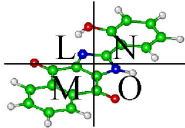
### **3 Síntese e Caracterização ..... 61**

3.1	Reagentes .....	61
3.2	Síntese dos Complexos.....	62
3.3	Caracterização dos Complexos.....	66
3.3.1	Análise Elementar e de Metal.....	66
3.3.2	Análise Termogravimétrica.....	68
3.3.3	Espectroscopia Vibracional de Absorção no IV dos Complexos..	89
3.3.4	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho de Filme Depositado por evaporação ( <i>PVD</i> ) do complexo [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] .....	99

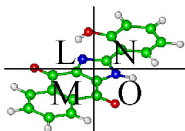
### **4 Estudo de Fotoluminescência ..... 101**

4.1	Instrumental .....	101
4.2	Espectroscopia Fotoluminescente dos β-dicetonatos contendo íon Tb <sup>3+</sup> em estado sólido .....	102
4.3	Espectroscopia Fotoluminescente dos β-dicetonatos contendo íon Tm <sup>3+</sup> em estado sólido.....	111
4.4	Espectroscopia Fotoluminescente do β-dicetonato contendo íon Eu <sup>3+</sup> em estado sólido .....	116
4.5	Determinação de Rendimento Quântico Experimental.....	119
4.6	Coordenadas xy do Diagrama de Cromaticidade.....	122
4.7	Tempo de Vida de Luminescência (τ).....	125
4.8	Espectroscopia Fotoluminescente do Complexo [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] em Solução .....	128
4.9	Fosforescência dos Estados Tripleto (T) dos íons β-dicetonatos em estado sólido .....	130
4.10	Espectroscopia Fotoluminescente de Filmes Finos obtidos Deposição Física por Fase de Vapor ( <i>PVD</i> ).....	133





<b>5 Eletroluminescência.....</b>	<b>136</b>
5.1 Componentes dos Dispositivos EL.....	136
5.2 Estrutura dos Dispositivos EL.....	140
5.3 Determinação dos Níveis HOMO e LUMO dos Compostos Emissores .....	143
5.3.1 Instrumental.....	143
5.3.2 Obtenção dos níveis HOMO e LUMO dos complexos.....	143
5.4 Propriedades Eletroluminescentes dos Dispositivos.....	146
5.5 Diagrama de Cromaticidade .....	162
5.6 Comportamento Elétrico dos Dispositivos .....	164
<b>6 Conclusão .....</b>	<b>166</b>
<b>7 Perspectivas .....</b>	<b>171</b>
<b>8 Referências .....</b>	<b>172</b>
<b>9 Anexos.....</b>	<b>179</b>



## Índice de Figuras

Figura 2-1 Tabela periódica dos elementos.....	32
Figura 2-2 Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon $\text{Eu}^{3+}$ (CI= Conversão Interna / CIS= Cruzamento Intersistema / TE= Transferência de Energia). <sup>3</sup> As setas sólidas indicam a absorção e emissão de radiação. ....	34
Figura 2-3 Estrutura molecular dos íons: a) acetilacetona (ACAC), b) trifluoroacetilacetona (TFACAC), c) tenoiltrifluoroacetato (TTA) e d) dibenzoilmetanato (DBM).....	36
Figura 2-4 Estrutura dos níveis de energia relacionados aos estados tripletos ( $T_1$ ) dos íons ACAC, TFACAC, DBM e TTA e os níveis de energia dos íons terras raras. ....	37
Figura 2-5 Fórmulas estruturais dos ligantes sulfóxidos: a) dimetilsulfóxido DMSO, b) p-toluidilsulfóxido PTSO, c) trifenilfosfinóxido TPPO e d) fenantrolina. ....	40
Figura 2-6 Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLED).....	42
Figura 2-7 Representação da injeção de cargas por tunelamento Fowler-Nordheim e da injeção termiônica em uma estrutura metal / semiconductor intrínseco / metal. $\Phi$ -corresponde a altura da barreira de potencial na interface metal / semiconductor intrínseco e V- potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.....	45
Figura 2-8 Gráfico $\ln(I/F^2) \times (1/F)$ representando comportamento característico de OLED, onde F é o campo elétrico aplicado. A linha contínua no gráfico principal representa o ajuste para a teoria Fowler-Nordheim. ....	46
Figura 2-9 Comportamento característico da corrente para um dispositivo onde o mecanismo de injeção termiônica governa a injeção de portadores de cargas. ....	47
Figura 2-10 Curva Tensão (V) vs Densidade de Corrente ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) em que se apresentam as regiões de transporte de carga: a) transporte ôhmico, b) transporte SCL e c) transporte TCL.....	54
Figura 2-11 Relação entre o potencial eletroquímico $E'_{red}$ e $E'_{ox}$ , potencial de ionização IP e banda proibida $E_g$ da estrutura de bandas de uma molécula.....	56
Figura 2-12 Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$ , $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ . ....	59
Figura 2-13 Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível.....	60
Figura 3-1 Fluxograma com as etapas de síntese de $[\text{TRCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6]$ .....	62
Figura 3-2 Fluxograma das etapas de síntese de $[\text{TR}(\text{L}_1)_3(\text{H}_2\text{O})_x]$ .....	63
Figura 3-3 Fluxograma com as etapas de purificação de $[\text{Nd}(\text{L}_1)_3(\text{H}_2\text{O})_{1-2}]$ , onde $\text{L}_1 = \text{TTA}$ e DBM, e do complexo de $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ . ....	64
Figura 3-4 Fluxograma com as etapas de síntese dos compostos $[\text{TR}(\text{L}_1)_3(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ .....	65
Figura 3-5 Estruturas dos complexos. ....	66

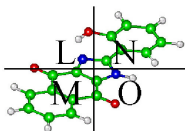


Figura 3-6	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .	69
Figura 3-7	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .	71
Figura 3-8	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	73
Figura 3-9	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	74
Figura 3-10	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3\text{Phen}(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	76
Figura 3-11	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	77
Figura 3-12	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	77
Figura 3-13	Curvas TG-DTG do complexo dimérico $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .	79
Figura 3-14	Curvas TG-DTG do complexo dimérico $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .	79
Figura 3-15	Curvas TG-DTG do complexo dimérico $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .	80
Figura 3-16	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_1]$ .	82
Figura 3-17	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2]$ .	82
Figura 3-18	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	84
Figura 3-19	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2]$ .	84
Figura 3-20	Curvas TG-DTG do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ .	86
Figura 3-21	Curvas TG dos complexos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	87
Figura 3-22	Curvas TG dos complexos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	88
Figura 3-23	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .	90
Figura 3-24	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	90
Figura 3-25	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TFACAC, PTSO, $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	91
Figura 3-26	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TFACAC, TPPO, $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ e $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	91
Figura 3-27	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TFACAC, Phen, $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	92
Figura 3-28	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO, $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .	92
Figura 3-29	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO, $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ .	93
Figura 3-30	Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: DBM, PTSO, $[\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})_1]$ e $[\text{Nd}(\text{DBM})_3(\text{PTSO})_2]$ .	93

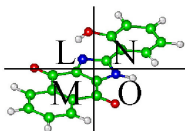


Figura 3-31 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TTA, PTSO, $[\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Nd}(\text{TTA})_3(\text{PTSO})_2]$ .	94
Figura 3-32 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: DBM, TTA, $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ .	94
Figura 3-33 Espectro de absorção na região do IV (KBr) de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e do filme obtido por PVD.	99
Figura 4-1 Foto do complexo $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ sob luz ultravioleta.	102
Figura 4-2 Níveis de energia dos íons $\text{Tm}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ .	103
Figura 4-3 Espectros de excitação de: a) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , b) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e c) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - $\lambda_m=544\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	104
Figura 4-4 Espectros de excitação de: a) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , b) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ , c) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ - $\lambda_m=544\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	105
Figura 4-5 Espectros de emissão de: a) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_x=334\text{nm}$ , b) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ $\lambda_x=329\text{nm}$ e c) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ $\lambda_x=334\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	107
Figura 4-6 Espectros de emissão de: a) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_x=336\text{nm}$ , b) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ $\lambda_x=334,5\text{nm}$ , c) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_x=332\text{nm}$ , e d) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\lambda_x=342,5\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	109
Figura 4-7 Foto do complexo $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ sob luz ultravioleta.	111
Figura 4-8 Espectros de emissão de: a) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , b) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e c) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , obtidos a 298K - $\lambda_x=295\text{nm}$ em estado sólido.	113
Figura 4-9 Espectros de emissão de: a) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ , b) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e c) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - $\lambda_x=295\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	114
Figura 4-10 Espectro de emissão de $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_7]$ - $\lambda_x=295\text{nm}$ , obtido a 298K em estado sólido.	115
Figura 4-11 Espectro de excitação de $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ $\lambda_m=611\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	116
Figura 4-12 Espectro de emissão de $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ $\lambda_x=394\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.	118
Figura 4-13 Diagrama de cromaticidade CIE com algumas das coordenadas xy calculadas para os complexos obtidos.	124
Figura 4-14 Curva de decaimento luminescente $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ $\lambda_x=333\text{nm}$ .	126
Figura 4-15 Espectro de emissão a 298K de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ em a) estado sólido, b) etanol, c) acetonitrila e d) metanol - $\lambda_x=295\text{nm}$ .	129

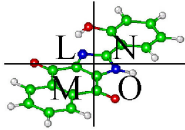


Figura 4-16 Espectros de emissão dos complexos: a) $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , b) $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , c) $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e d) $[\text{Gd}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})]$ obtidos com $\lambda_x=292\text{nm}$ a temperatura ambiente em estado sólido.....	131
Figura 4-17 Espectros de emissão dos complexos: a) $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , b) $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ , c) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ registrados a temperatura ambiente em estado sólido.....	132
Figura 4-18 Espectro de emissão à temperatura ambiente de $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ : a) estado sólido - $\lambda_x=329\text{nm}$ ; e b) filme depositado por evaporação (PVD) - $\lambda_x=310\text{nm}$ .....	133
Figura 4-19 Espectro de emissão à 298K de $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ : a) estado sólido - $\lambda_x=332\text{nm}$ ; e b) filme depositado por evaporação (PVD) - $\lambda_x=305\text{nm}$ . ...	134
Figura 5-1 Diagrama de nível de energia para dispositivo mono camada <sup>91</sup> .....	136
Figura 5-2 Fórmulas Estruturais dos Compostos Transportadores de Buracos. ....	138
Figura 5-3 Estrutura do composto injetor de buracos. ....	138
Figura 5-4 Fórmulas Estruturais de tris(8-quinolinolato)alumínio (III) - $\text{Alq}_3$ e Complexo Emissor $[\text{TR}(\text{L}_1)_3(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$ , onde $\text{TR}=\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}$ , $\text{L}_1=\text{ACAC}$ e $\text{TFACAC}$ , $\text{L}_2=\text{PTSO}$ e $\text{TPPO}$ e $x=0-2$ .....	139
Figura 5-5 Evaporadora Leybold - Univex 300.....	140
Figura 5-6 Voltamogramas dos complexos: a) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e b) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....	144
Figura 5-7 Espectros de Absorção UV-vis dos filmes depositados por PVD dos complexos: a) $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ ; e b) $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . ....	145
Figura 5-8 Circuito para aplicação de corrente contínua. ....	146
Figura 5-9 Espectros eletroluminescentes obtidos à temperatura ambiente (298K) para o dispositivo 1: NPB (400Å) / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ (600 Å) / Al (1500 Å).....	147
Figura 5-10 Níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo (1) NPB / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ / Al.....	147
Figura 5-11 Espectros eletroluminescentes obtidos à temperatura ambiente (298K) para o dispositivo 2: CuPc (150Å) / NPB (250Å) / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ (600 Å) / Al (1500 Å).....	149
Figura 5-12 Níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo (2) CuPc / NPB / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ / Al.....	149
Figura 5-13 Espectros eletroluminescentes obtidos à temperatura ambiente (298K) para o dispositivo 3: MTCD (400Å) / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ (600 Å) / Al (1500 Å).....	151
Figura 5-14 Níveis de energia HOMO e LUMO dos dispositivo (3) MTCD / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ / Al.....	151
Figura 5-15 Níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo (4) MTCD / $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ / $\text{Alq}_3$ / Al.....	152

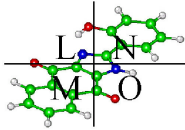


Figura 5-16 Espectros eletroluminescentes obtidos à temperatura ambiente (298K) para o dispositivo 6: NPB (500 Å)/[Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (400 Å)/LiF (10 Å)/Al (1500 Å).....	154
Figura 5-17 Níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo (5) MTCD / [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/Al.....	154
Figura 5-18 Níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo (6) NPB/[Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]/LiF /Al.....	156
Figura 5-19 Espectros eletroluminescentes obtidos à temperatura ambiente (298K) para o dispositivo 7: MTCD (400Å) / [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] (600 Å) / Al (1200 Å). .....	157
Figura 5-20 Níveis HOMO e LUMO do dispositivo (7) MTCD / [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] / Al.....	157
Figura 5-21 Níveis HOMO e LUMO do dispositivo (8) NPB / [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] / Alq <sub>3</sub> / Al.....	159
Figura 5-22 Níveis HOMO e LUMO do dispositivo (9) MTCD / [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] / Alq <sub>3</sub> / Al.....	160
Figura 5-23 Espectros fotoluminescente dos complexos e eletroluminescentes dos dispositivos: a) Dispositivo 1 e complexo [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ], b) Dispositivo 3 e complexo [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ], e c) Dispositivo 5 e complexo [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]. .....	161
Figura 5-24 Diagrama de cromaticidade CIE com os pontos xy para [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ], [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] nas formas cristalinas, e os dispositivos 1-3, 6 e 7. ....	164
Figura 5-25 Gráfico de densidade de corrente (mA/cm <sup>2</sup> ) versus tensão (V): a) dispositivo 1, b) dispositivo 2, c) dispositivo 3, d) dispositivo 6 e e) dispositivo 7.....	165
Figura 9-1 Curvas TG-DTG do complexo [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].....	181
Figura 9-2 Curvas TG-DTG do complexo [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ].....	181
Figura 9-3 Curvas TG-DTG do complexo [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	182
Figura 9-4 Curvas TG-DTG do complexo [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	182
Figura 9-5 Curvas TG-DTG do complexo [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ].....	183
Figura 9-6 Curvas TG-DTG do complexo [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	183
Figura 9-7 Curvas TG-DTG do complexo [Tm(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ].....	184
Figura 9-8 Curvas TG-DTG do complexo [Gd(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	184
Figura 9-9 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO, [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] e [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	185
Figura 9-10 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO, [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] e [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ].....	185
Figura 9-11 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO, [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] e [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].....	186

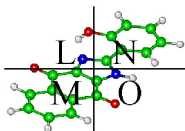


Figura 9-12 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO, [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] e [Gd(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ].....	186
Figura 9-13 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TFACAC, [Tm(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] e [Gd(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)].....	187
Figura 9-14 Espectros de excitação de: a) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], b) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] e c) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] - λ <sub>m</sub> =544nm, obtidos a 77K.....	187
Figura 9-15 Espectros de excitação de: a) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], b) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ], c) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e d) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (Phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] - λ <sub>m</sub> =544nm, obtidos a 77K.....	188
Figura 9-16 Espectros de emissão de: a) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =334nm, b) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =329nm e c) [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] λ <sub>x</sub> =334nm, obtidos a 77K.....	189
Figura 9-17 Espectros de emissão de: a) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =336nm, b) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =334,5nm, c) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =332nm, e d) [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (Phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] λ <sub>x</sub> =342,5nm, obtidos a 77K.....	190
Figura 9-18 Espectros de excitação de: a) [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ], b) [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] e c) [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)], obtidos a 298K - λ <sub>m</sub> =450nm.....	191
Figura 9-19 Espectros de excitação de: a) [Tm(ACAC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , b) [Tm(ACAC) <sub>2</sub> (TPPO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] e c) [Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , obtidos a 298K - λ <sub>m</sub> =450nm.....	191
Figura 9-20 Espectros de excitação de [Tm(TFACAC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ] - λ <sub>m</sub> =450nm, obtidos a 298K.....	192
Figura 9-21 Espectro de excitação de [Eu(DBM) <sub>2</sub> (TTA)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] λ <sub>m</sub> =611nm, obtidos a 77K.....	192
Figura 9-22 Espectro de emissão de [Eu(DBM) <sub>2</sub> (TTA)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] λ <sub>x</sub> =394nm, obtidos a 77K.....	193
Figura 9-23 Curva de decaimento luminescente de [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] - λ <sub>x</sub> =548,4nm e λ <sub>m</sub> =326nm.....	193
Figura 9-24 Curva de decaimento luminescente de [Tb(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] - λ <sub>x</sub> =549,8nm e λ <sub>m</sub> =329nm.....	194
Figura 9-25 Curva de decaimento luminescente de [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] - λ <sub>x</sub> =549nm e λ <sub>m</sub> =333nm.....	194
Figura 9-26 Curva de decaimento luminescente de [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] - λ <sub>x</sub> =545,4nm e λ <sub>m</sub> =332nm.....	195
Figura 9-27 Curva de decaimento luminescente de [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ] - λ <sub>x</sub> =545nm e λ <sub>m</sub> =329,5nm.....	195
Figura 9-28 Curva de decaimento luminescente de [Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (Phen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] - λ <sub>x</sub> =548,8nm e λ <sub>m</sub> =333,5nm.....	196

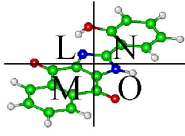
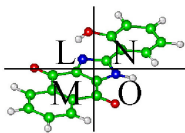


Figura 9-29 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3] - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	196
Figura 9-30 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})] - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	197
Figura 9-31 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2] - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	197
Figura 9-32 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	198
Figura 9-33 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	198
Figura 9-34 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	199
Figura 9-35 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_7] - \lambda_x=450\text{nm}$ e $\lambda_m=295\text{nm}$ .....	199
Figura 9-36 Curva de decaimento luminescente de $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3] - \lambda_x=613,6\text{nm}$ e $\lambda_m=412,5\text{nm}$ .....	200





## Índice de Tabelas

Tabela 2-1 Estruturas, nomes, siglas e estados tripleto de $\beta$ -dicetonas de $Gd^{3+}$ .....	38
Tabela 3-1 Reagentes utilizados nas sínteses dos complexos .....	61
Tabela 3-2 Porcentagens de metal ( $Tb^{3+}$ , $Tm^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Nd^{3+}$ e $Eu^{3+}$ ) e Carbono e Hidrogênio calculadas e experimentais para os compostos $[TR(L_1)_3(H_2O)_3]$ , $[TR(L_1)_2(H_2O)_2]_2$ , $[TR(L_1)_3(L_2)_2(H_2O)_x]$ e $[TR(L_1)_2(L_2)_2(H_2O)_x]_2$ .....	67
Tabela 3-3 Dados termoanalíticos para os complexos $[TR(ACAC)_3(H_2O)_3]$ , onde $TR = Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Gd^{3+}$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	70
Tabela 3-4 Dados termoanalíticos para os complexos $[TR(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)_{1-2}]$ , onde $TR = Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Gd^{3+}$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	72
Tabela 3-5 Dados termoanalíticos para os complexos $[TR(ACAC)_3(TPPO)_2(H_2O)_x]$ , onde $TR = Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Gd^{3+}$ , $x=0-1$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	74
Tabela 3-6 Dados termoanalíticos para os complexos $[TR(TFACAC)_3(H_2O)_{2-4}]$ , onde $TR = Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Gd^{3+}$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	75
Tabela 3-7 Dados termoanalíticos para os complexos $[Tb(TFACAC)_3(L_2)_2(H_2O)_x]$ , onde $x=0$ e $2$ ; e $L_2 = PTSO$ , $TPPO$ e $Phen$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	78
Tabela 3-8 Dados termoanalíticos para os complexos $[Tm(ACAC)_2(H_2O)_2]_2$ e $[Tm(ACAC)_2(L_2)_2(H_2O)_2]_2$ , onde $L_2 = PTSO$ e $TPPO$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	81
Tabela 3-9 Dados termoanalíticos para os complexos $[Nd(DBM)_3(L_2)_2]$ , onde $L_2 = H_2O$ e $PTSO$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	83
Tabela 3-10 Dados termoanalíticos para os complexos $[Nd(TTA)_3(L_2)_2]$ , onde $L_2 = H_2O$ e $PTSO$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	85
Tabela 3-11 Dados termoanalíticos para os complexos $[Eu(DBM)_2(TTA)(H_2O)_3]$ , $T_{di}$ = temperatura de decomposição inicial, $T_{di}$ = temperatura de decomposição e $T_{df}$ = temperatura de decomposição final .....	86
Tabela 3-12 Atribuições das bandas ( $cm^{-1}$ ) dos espectros de absorção na região do IV dos ligantes livres, complexos hidratados, e substituídos com ligantes secundários .....	95
Tabela 3-13 Atribuições das bandas ( $cm^{-1}$ ) dos espectros de absorção na região do IV do complexo no estado sólido e do filme depositado por evaporação a vácuo .....	100

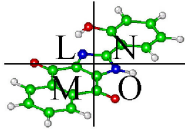
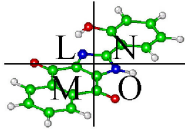


Tabela 4-1 Transições eletrônicas atribuídas a partir dos espectros de emissão dos compostos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .	108
Tabela 4-2 Transições eletrônicas atribuídas a partir dos espectros de emissão dos compostos $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ , e $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	110
Tabela 4-3 Transições eletrônicas atribuídas ( $\text{cm}^{-1}$ ) a partir dos espectros de emissão dos complexos $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ em estado sólido.	115
Tabela 4-4 Transições eletrônicas, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{0,2}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), atribuídas a partir do espectro de excitação do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ a temperatura de 298K em estado sólido.	117
Tabela 4-5 Transições eletrônicas, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{1,4}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), atribuídas a partir do espectro de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ a temperatura de 298K.	118
Tabela 4-6 Rendimento quântico experimental em estado sólido (q) a 298K.	121
Tabela 4-7 Coordenadas xy do diagrama de cromaticidade CIE ( <i>Commission Internationale l'Eclairage</i> ) obtidas a partir do espectro de emissão do complexos a temperatura de 298K.	123
Tabela 4-8 Tempos de vida (ms) obtidos para os complexos a temperatura de 298K.	127
Tabela 5-1 Dados relativos à deposição física a vapor (PVD).	141
Tabela 5-2 Valores de HOMO, LUMO e do <i>gap</i> de energia (eV) dos complexos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ , $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .	145
Tabela 5-3 Coordenadas de cores para os complexos $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ , $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ nas formas cristalina e os dispositivos 1-3, 6 e 7.	163
Tabela 9-1 Massas molares dos ligantes, óxidos de terras raras, cloretos e complexos.	179



## Índice de Equações

Equação 2-1  $J = \frac{q^3 \xi^2}{2\pi\hbar \varphi} \exp\left[\frac{-4(2m)^{1/2} \varphi^{3/2}}{3q\xi\hbar}\right] \dots\dots\dots 45$

Equação 2-2  $J = \left(\frac{4\pi k^2 m}{h^3}\right) T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \dots\dots\dots 46$

Equação 2-3  $\varphi_e = \varphi - \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2} \xi^{1/2} \dots\dots\dots 47$

Equação 2-4  $J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \dots\dots\dots 48$

Equação 2-5  $J = \frac{9}{8} \mu_n \epsilon \frac{V^2}{d^3} \dots\dots\dots 48$

Equação 2-6  $J = \frac{9}{8} \mu_{eff} \epsilon \frac{V^2}{d^3} \dots\dots\dots 49$

Equação 2-7  $J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d} \dots\dots\dots 51$

Equação 2-8  $J = \left(\frac{9}{8}\right) \mu_n \epsilon \frac{V^2}{d^3} \dots\dots\dots 51$

Equação 2-9  $N_t(E) = \left(\frac{N_t}{kT_t}\right) \exp\left(\frac{E - E_{LUMO}}{kT_t}\right) \dots\dots\dots 52$

Equação 2-10  $J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left(\frac{\epsilon m}{N_t(m+1)}\right)^m \left(\frac{2m+1}{m+1}\right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}} \dots\dots\dots 52$

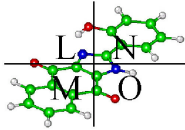
Equação 2-11  $V_{\Omega-T} = \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}}\right)^{1/m} \frac{\left(\frac{qN_t d^2}{m\epsilon}\right) (m+1) \binom{2+1}{m}}{(2m+1)^{(1+1/m)}} = \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}}\right)^{1/m} \left(\frac{qN_t d^2}{\epsilon}\right) \dots\dots\dots 53$

Equação 2-12  $V_{TCL-SCL} = \frac{en_0 d^2}{\epsilon} \left(\frac{n_0}{N_{LUMO}}\right) \left(\frac{N_t}{n_0}\right)^m \left[\frac{9}{8} \left(\frac{m+1}{m}\right)^m \left(\frac{m+1}{2m+1}\right)^{m+1}\right]^{1/(m-1)} \dots\dots\dots 53$

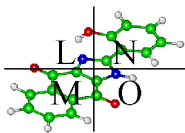
Equação 2-13  $E_{SHE} \cong E_{vac} + 4,6 \dots\dots\dots 57$

Equação 2-14  $E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong E_{vac} + 4,4 \dots\dots\dots 57$

Equação 2-15  $E_{ox} = E_{ox}^{\backslash} E_{Ag/AgCl} \cong E_{ox}^{\backslash} + E_{vac} + 4,4 \dots\dots\dots 58$

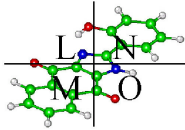


Equação 2-16	$x = \frac{x}{x + y + z}$ .....	59
Equação 2-17	$y = \frac{y}{x + y + z}$ .....	59
Equação 2-18	$z = \frac{z}{x + y + z}$ .....	59
Equação 2-19	$x = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda)$ .....	60
Equação 2-20	$y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda)$ .....	60
Equação 2-22	$z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda)$ .....	60
Equação 4-1	$q = \left( \frac{1 - r_p}{1 - r_a} \right) \left( \frac{\Delta\phi_a}{\Delta\phi_p} \right) q_p$ .....	119
Equação 4-2	$\frac{dN_i}{dt} = -A_{ij} N_j$ .....	125
Equação 4-3	$N_i(t) = N_i(0) e^{-A_{ij} \tau}$ .....	125
Equação 4-4	$I_i(t) = I_i(0) e^{-\frac{t}{\tau_i}}$ .....	125
Equação 5-1	$TF = 100 \times \frac{\text{Espessura}_{\text{perfilômetro}}}{\text{Espessura}_{\text{calculada}}}$ .....	142



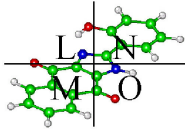
## Índice de Abreviaturas e Símbolos

ACAC <sup>-</sup>	Íon Acetilacetato
A	Amperímetro
as	Assimétrico
ATR	Reflexão Total Atenuada
BC	Banda de condução
BTFA <sup>-</sup>	Íon Benzoiltrifluoroacetato
BV	Banda de valência
BZAC <sup>-</sup>	Íon Benzoilacetato
Ca	Cálcio
CI	Conversão Interna
cd	Candelas
CIE	<i>Comission Internationale l'Eclairage</i>
CIS	Conversão Intersistema
CVD	Chemical Vapour Deposition
<i>d</i>	Espessura
DBM	Íon Dibenzoilmetanato
DMCL	Dispositivos Moleculares Conversores de Luz
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDTA	Tetracetato etilenodiamino de dissódio
E <sub>g</sub>	Banda proibida
E <sub>LUMO</sub>	Energia do LUMO
E <sub>m</sub>	Quase-nível de Fermi
E <sub>ox</sub>	Potencial de Oxidação
E <sub>SHE</sub>	Potencial do eletrodo padrão de Hidrogênio
ETL	<i>Electron Transport Layer</i>
ETL	Camada transportadora de elétrons
Eu <sup>3+</sup>	Íon Európio trivalente
E <sub>vac</sub>	Potencial no vácuo
Exp	Experimental
F	Campo elétrico
Gd <sup>3+</sup>	Íon Gadolínio trivalente
<i>h</i>	Constante de Planck
HACAC	Acetilacetato
HDBM	Dibenzoilmetanato
HFA	Íon Hexafluoroacetato
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTFACAC	Trifluoroacetilacetona
HTL	<i>Hole Transport Layer</i>
HTL	Camada transportadora de s



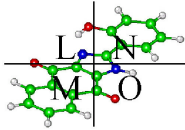
Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

HTTA	Tenoiltrifluoroacetato
IQ	Instituto de Química
ITO	Óxido de índio-estanho
IV	Infravermelho
J	Corrente
K	Kelvin
$k$	Constante de Boltzmann
$L_1$	Ligante primário
$L_2$	Ligante secundário
La	Lantânio
Lu	Lutécio
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
$m$	Massa
Mg	Magnésio
$n_0$	Densidade de carga livre
$Nd^{3+}$	Íon Neodímio trivalente
NPB	<i>N, N'</i> – bis (1-naftil) – <i>N, N'</i> - difenil – 1, 1' – bifenil – 4, 4'-diamina
$n_{inj}$	Densidade de carga injetada
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
Phen	Fenantrolina
PI	Potencial de Ionização
PPBTFA <sup>-</sup>	Íon <i>p</i> -fenilbenzoiltrifluoroacetato
PTFA <sup>-</sup>	Íon 2-fenantroiltrifluoroacetato
PTSO	<i>p</i> -toluilsulfóxido
PVD	Physical Vapour Deposition
Q	Carga elementar
$q$	Rendimento Quântico Experimental
R	Resistência
RGB	<i>Red, Green and Blue</i>
$s$	Simétrico
$S_0$	Nível fundamental
Sc	Escândio
SCL	<i>Space Charge Limited</i>
SHE	Eletrodo padrão de Hidrogênio
T	Temperatura absoluta
$T_1$	Nível tripleto
$Tb^{3+}$	Íon Térbio trivalente
TCP	<i>Trap Charg Limited</i>



Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

TE	Transferência de energia
Teo	Teórico
TFACAC <sup>-</sup>	Íon Trifluoroacetilacetato
TGA	Análise Termogravimétrica
Tm <sup>3+</sup>	Íon Túlio trivalente
TPPO	Trifenilfosfinóxido
TR <sup>3+</sup>	Íons Terras Raras trivalentes
TTA <sup>-</sup>	Íon Tenoiltrifluoroacetato
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V	Voltagem
Y	Ítrio
$\delta$	Deformação no plano
$\epsilon$	Permissividade do material
$\lambda_m$	Comprimento de onda de emissão
$\lambda_x$	Comprimento de onda de excitação
$\mu_0$	Mobilidade de elétrons
$\mu_n$	Mobilidade efetiva
$\nu$	Estiramento
$\pi$	Deformação fora do plano
$\varphi$	Vibração do grupo fenil
$\Phi$	Altura da barreira de potencial na interface metal / semicondutor intrínseco
$\chi$	Afinidade eletrônica



## Produção Científica Relacionada ao Doutorado

### Patente:

“Complexos com metais de terras raras, processo para sua produção e sua aplicação”.

PI: 220706205852 (03/10/2007)

Autores: Emy Niyama e Valter Stefani.

### Congressos e Seminários Internacionais

“Complexos de Terras Raras e Polímeros Dopados para Aplicação em Diodos Emissores de Luz Orgânicos”

- XII InfoDisplay realizado em Campinas de 26 a 30 de setembro de 2005.

“Visible Emission Rare Earth Complexes for OLED Application”

XIII InfoDisplay– VII Seminário BrDisplay- V Latin SID Seminar– VIII DisplayEscola realizado em Fortaleza de 9 a 13 de outubro de 2006.

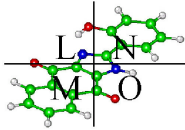
“RGB Emission from New Rare Earth Complexes”

Latin Display 2007 realizado em Campinas de 12 a 15 de novembro de 2007.

“Blue Emission Materials from New Rare Earth Complexes”

Latin Display 2007 realizado em Campinas de 12 a 15 de novembro de 2007.





### **Conferências**

“Mostradores Delgados de Información”

Conferencista convidada na XIII Escuela Internacional de Ciencia y Tecnología de Materiales em Havana, Cuba em 14 de julho de 2006.

### **Prêmio**

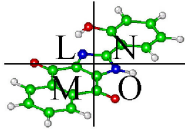
Finalista Prêmio Santander de Empreendedorismo, promovido pelo Santander Banespa em 2007.

### **Manuscritos em Preparação**

“OLED based on new terbium complexes”

“New blue and green emitters based on thulium and terbium complexes”

“Thermal behavior of new blue and green emitters based on thulium and terbium complexes”



## Resumo

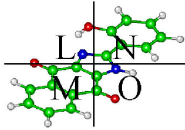
Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e o estudo foto e eletroluminescente dos novos complexos de terras raras trivalentes ( $\text{TR}=\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) com ligantes  $\beta$ -dicetonas como HACAC, HTFACAC, TTA e HDBM hidratados e contendo ligantes secundários como PTSO, TPPO e Phen. Os complexos obtidos foram caracterizados através de: i) análise elementar, ii) análise dos íons  $\text{TR}^{3+}$  por titulação complexométrica, iii) análise térmica e iv) espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.

Os resultados da análise elementar confirmam a obtenção dos complexos. Os termogramas indicam que os complexos com ligantes secundários apresentam maior estabilidade térmica que os hidratados. Os espectros de absorção na região do IV evidenciam que a coordenação dos ligantes orgânicos ao íon  $\text{TR}^{3+}$  através dos átomos de oxigênio ou de nitrogênio dos ligantes.

Os espectros de emissão exibem desdobramentos característicos para cada íon  $\text{TR}^{3+}$ . As curvas de decaimento dos níveis emissores apresentam comportamento mono-exponencial indicando a inexistência de outro processo de depopulação. Os valores de rendimento quântico em estado sólido ( $q$ ) dos complexos com ligantes secundários é superior aos ligantes hidratados.

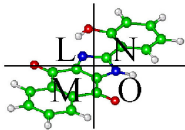
Os espectros de fosforescência dos complexos de  $\text{Gd}^{3+}$  apresentam as bandas referentes aos estados tripletos (T) do ACAC e TFACAC ( $\sim 320\text{nm}$ ); as quais estão ausentes nos espectros de emissão dos complexos de  $\text{Tb}^{3+}$ , indicando uma eficiente transferência de energia do estado T do ligante para o nível emissor  $^5\text{D}_4$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Porém, algumas das transições referentes aos estados tripletos (T) do ACAC e TFACAC podem ser visualizadas nos espectros de emissão dos complexos de  $\text{Tm}^{3+}$ , indicando transferência de energia ineficiente.

Os complexos  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ ,  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  e  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$  foram utilizados como camadas emissoras de luz verde e azul na confecção dos dispositivos eletroluminescentes (EL), os quais foram confeccionados através da técnica de deposição física por fase de vapor (PVD).



## Laboratório de Novos Materiais Orgânicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Os espectros eletroluminescentes dos dispositivos exibem emissões características das transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-5$ ) oriundas do íon  $Tb^{3+}$ . Os dispositivos confeccionados com o complexo de  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$  não apresentaram emissão. A caracterização elétrica dos dispositivos indica que os dispositivos apresentam comportamento ôhmico. As coordenadas CIE dos dispositivos eletroluminescentes apresentam contribuições da emissão do NPB (400-600 nm) e/ou do ligante, o que resulta em mistura de cores. Os problemas podem ser solucionados com a otimização do dispositivo, ou seja, a alteração da arquitetura dos dispositivos, com escolha de outros compostos transportadores de carga e/ou alteração de espessuras e novas configurações.



## Abstract

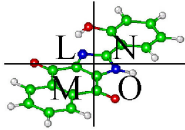
This work presents the synthesis, characterization and the photo and electroluminescent study of new rare earth complexes ( $RE^{3+} = Tm^{3+}, Tb^{3+}, Eu^{3+}, Nd^{3+}$  and  $Gd^{3+}$ ) with  $\beta$ -diketone as: HACAC, TFACAC, HTTA and HDBM hydrated and with sulfoxide secondary ligands as PTSO, TPPO and Phen. The complexes were characterized by the following techniques: i) elemental analysis, ii) analysis of  $RE^{3+}$  by complexometric titration, iii) thermal analysis, and iv) IR spectroscopy.

The elemental analyses confirm the acquisition of complexes. The TG/DTG curves of substituted complexes indicate higher thermal stability when compared with hydrated complex. The IR spectral data indicate that the coordination of organic ligands to  $RE^{3+}$  ions occur through the oxygen and nitrogen atoms.

The emission spectra of the complexes exhibit the characteristic transitions for each  $RE^{3+}$  ion. The luminescence decay curves from emitting show a mono-exponential behavior for the complexes indicating the inexistence of other channel depopulation. The values of quantum yield ( $q$ ) of substituted complexes present higher values than hydrated complexes.

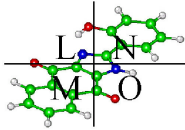
The phosphorescence spectra of the  $Gd^{3+}$  complexes show broaden bands arising from the triplet states (T) of the ACAC and TFACAC ( $\sim 320\text{nm}$ ); which are absent in the emission spectra for the  $Tb^{3+}$  complexes indicating a efficient energy transfer from the (T) state of the ligand to the emitting level  $^5D_4$  of  $Tb^{3+}$  ion. However, some transitions from triplet states (T) of ACAC and TFACAC are present in the emission spectra for the  $Tm^{3+}$  complexes indicating inefficient energy transfer from the triplet state.

The complexes  $[Tb(ACAC)_3(TPPO)_2]$ ,  $[Tb(TFACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)_2]$  and  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$  were utilized as emitting layer of green and blue light in fabrication of electroluminescent (EL) devices. These devices were constructed through Physical Vapour Deposition (PVD) technique.



Laboratório de Novos Materiais Orgânicos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

The EL spectra show the characteristic transitions  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=6-5$ ) from  $Tb^{3+}$  ion. The devices with  $[Tm(ACAC)_3(IPPO)_2]$  did not work. The electrical characterization shows Ohm Law behavior for all devices. The CIE coordinates of the EL devices show contributions of emission from the NPB and/or organic ligand. These problems can be solved with changes in the devices architecture.



## 1 Objetivos

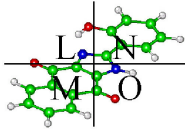
Dispositivos OLED apresentam alto desempenho, com baixo consumo de energia, amplo ângulo de visão e espessura reduzida em relação ao monitores de cristal líquido. Dispositivos de matriz passiva (por exemplo: mostradores de relógio e *mp3 players*) e de matriz ativa (por exemplo: monitores de 11 polegadas e câmeras digitais) já se encontram disponíveis no mercado internacional.

Os dispositivos OLED ainda apresentam grande campo de pesquisa, pois dispositivos emissores de cor azul ainda necessitam apresentar maior durabilidade (superior a 50.000 h) e coordenadas de cores adequadas. E os monitores de grande área a base de OLED também necessitam ser desenvolvidos. Assim o desenvolvimento de novos compostos emissores de luz RGB, compostos transportadores de carga, técnicas de processamento dos materiais componentes a partir de soluções para redução dos custos de produção, técnicas de encapsulamento do dispositivo, bem como o desenvolvimento da microeletrônica necessária são os grandes desafios da área.

Assim este trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- Preparar complexos de terras raras de elevada luminescência na região do visível com o intuito de construir dispositivos *Organic Light Emitting Diodes* OLED - RGB (*red, green and blue*), tendo como centros emissores complexos de terras raras trivalentes à base de Túlio, Térbio e Európio; contendo os ligantes orgânicos acetilacetona (ACAC), trifluoroacetilacetona (TFACAC), tenoiltrifluoroacetato (TTA), dibenzoilmetanato (DBM), *p*-toluilsulfóxido (PTSO), trifenilfosfinóxido (TPPO) e fenantrolina (Phen).

- Preparar complexos de terras raras com elevada luminescência na região do IV com o intuito de construir dispositivos OLED, tendo como centros emissores complexos de terras raras trivalentes à base de Neodímio; contendo os ligantes orgânicos tenoiltrifluoroacetato (TTA), dibenzoilmetanato (DBM) e *p*-toluilsulfóxido (PTSO).



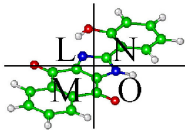
- Preparar complexos de terras raras com propriedades transportadoras de carga; cujos níveis de energia são determinados a partir dos dados obtidos da voltametria cíclica e dos espectros de absorbância UV-visível, com o intuito de construir dispositivos OLED, tendo como centros emissores complexos de terras raras trivalentes à base de Gadolínio; contendo os ligantes orgânicos acetilacetona (ACAC), trifluoroacetilacetona (TFACAC), tenoiltrifluoroacetato (TTA), *p*-toluilsulfóxido (PTSO), trifenilfosfinóxido (TPPO) e fenantrolina (Phen).

- Caracterizar os materiais luminescentes obtidos utilizando as técnicas de: i) análise dos íons  $TR^{3+}$  por titulação complexométrica; ii) análise elementar; iii) análise termogravimétrica; iv) espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho; v) espectroscopia eletrônica de absorção UV-visível.

- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos complexos de  $\beta$ -dicetonatos de terras raras para obter dados sobre tempo de vida ( $\tau$ ), rendimento quântico experimental em estado sólido ( $\eta$ ).

- Construir dispositivos eletroluminescentes com os complexos de terras raras que apresentem alta luminescência; e medir a eficiência dos dispositivos EL observando a influência da tensão aplicada sobre a densidade de corrente e a luminosidade emitida;

- Fazer um estudo comparativo das propriedades foto e eletroluminescentes.



## 2 Introdução

### 2.1 Terras Raras

A Figura 2-1 apresenta a Tabela Periódica onde se podem observar os elementos terras raras, que compreendem os elementos a partir do Lantânio (La) até o Lutécio (Lu), incluindo-se o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Os elementos da "série do lantânio" restringem o número de elementos e compreendem os elementos a partir do La até o Lu. Finalmente, os "lantânídeos" restringem ainda mais o número de elementos e compreendem os elementos a partir do Cério (Ce) ao Lu<sup>1-2</sup>.

		H																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	110	111	112							

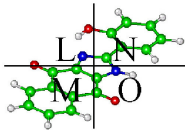
  

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

Figura 2-1 Tabela periódica dos elementos.

Os elementos lantanídeos apresentam grande similaridade entre si no que se refere às propriedades químicas e físicas. As mudanças de suas propriedades são muito pequenas com o aumento do número atômico. Tanto que os elementos La e Lu apresentam comportamento químico muito mais similar do que elementos alcalinos adjacentes como Sódio e Potássio.<sup>1</sup>



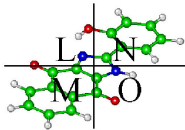


## Laboratório de Novos Materiais Orgânicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Os elétrons opticamente ativos dos elementos terras raras (TR) encontram-se na camada 4f, a qual tem menor extensão espacial do que a camada completa ( $5s^25p^6$ ). Tal característica revela-se a mais importante destes elementos. Nos complexos de terras raras, os elétrons 4f localizados em orbitais mais internos, são protegidos da interação do campo ligante pelas camadas mais externas totalmente preenchidas ( $5s^25p^6$ )<sup>3</sup>. Tal característica resulta na fraca interação dos elétrons 4f dos íons terras raras com os elétrons dos átomos, moléculas ou íons vizinhos e suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pelo ambiente químico<sup>3</sup>.

Desta forma os espectros dos compostos contendo os íons 4f no estado sólido retêm suas características atômicas, as quais facilitam a interpretação das estruturas em seus níveis de energia. Em virtude da fraca perturbação causada pelo ambiente químico ao íon  $TR^{3+}$  a espectroscopia eletrônica (absorção e emissão) pode ser utilizada como ferramenta na investigação do seu ambiente químico<sup>4,5</sup>. Os espectros dos íons  $TR^{3+}$  apresentam transições ópticas finas, fato que sugere uma interação quimicamente fraca entre estes íons e sua circunvizinhança. Tal propriedade torna os íons  $TR^{3+}$  candidatos potenciais no estudo espectroscópico da química do estado sólido.

Determinados complexos de terras raras emitem luz visível quando irradiados com radiação ultravioleta. A parte orgânica do complexo absorve a radiação ultravioleta que é transferida para o íon terra rara; o qual por sua vez emite luz com comprimento de onda característico do íon  $TR^{3+}$ . Considera-se que ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante para o íon metálico central; observa-se ainda que a eficiência desta transferência de energia depende da estrutura eletrônica do ligante coordenado ao íon terra rara trivalente<sup>6</sup>.



A Figura 2-2 apresenta o mecanismo de luminescência <sup>7</sup>, o qual envolve a absorção de energia pela parte orgânica do complexo. Esta por sua vez, excita os elétrons do estado singlete fundamental ( $S_0$ ) ao estado singlete excitado ( $S_1$ , por exemplo). Nesta etapa existem três alternativas:

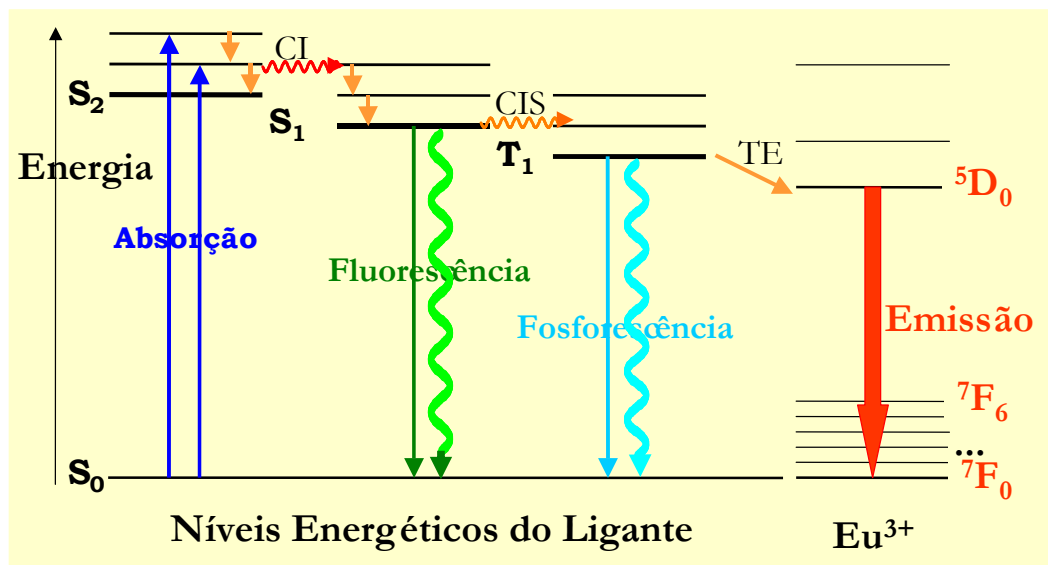
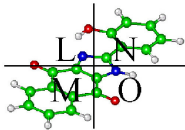


Figura 2-2 Representação esquemática (qualitativa) do mecanismo de transferência de energia entre um ligante orgânico e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (CI= Conversão Interna / CIS= Cruzamento Intersistema / TE= Transferência de Energia).<sup>3</sup> As setas sólidas indicam a absorção e emissão de radiação.

i) Fluorescência do Ligante: ocorre a depopulação do estado singlete excitado com decaimento radiativo de  $S_1$  para  $S_0$ ; a qual resulta em fluorescência de tempo de vida curto. Outra ocorrência seria o decaimento não radiativo de  $S_1$  pelo processo de conversão interna (CI).

ii) Fosforescência do Ligante: ocorre o processo de Cruzamento Intersistema (CIS) de  $S_1$  para o estado tripleto ( $T_1$ ); a partir do qual a excitação pode decair radiativamente para o estado fundamental por meio de uma transição proibida ( $T_1 \rightarrow S_0$ ); a qual resulta na fosforescência com tempo de vida longo.



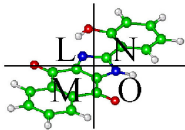
iii) Emissão do íon  $TR^{3+}$ : ocorre a transferência de Energia (TE) intramolecular do ligante ao estado excitado do íon  $TR^{3+}$ ; e os estados excitados do íon são depopulados radiativamente para o estado fundamental, resultando na emissão característica <sup>7</sup> (por exemplo,  $Eu^{3+}$  emite a cor vermelha  $\sim 615\text{nm}$ , a qual origina-se da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ).

As transições características dos íons  $TR^{3+}$  são permitidas por mecanismo de dipolo elétrico forçado (DEF) entre os níveis múltiplos; os quais são resultantes das transições intraconfiguracionais  $4f^N$ . Tais transições podem ser observadas nas linhas de emissão e absorção destes íons. Complexos contendo íons terras raras trivalentes (em particular  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Tm^{3+}$ ) apresentam emissão como resultado da transferência de energia intramolecular dos estados eletrônicos do ligante aos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$ .

Um quesito importante deve ser considerado para que haja transferência eficiente de energia dos ligantes orgânicos para o íon terra rara central: os níveis de energia do estado tripleto do ligante, ou algum de seus níveis populacionais populados devem estar ressonantes com o nível emissor do íon  $TR^{3+}$  ou localizado logo acima do nível emissor deste <sup>7-8</sup>.

## 2.2 Complexos de Terras Raras contendo $\beta$ -dicetonas

A modificação do ambiente químico ao redor dos íons  $TR^{3+}$  pode aumentar sua capacidade de absorção molar de energia, a eficiência da transferência de energia metal-ligante e reduzir os processos não radiativos que possam provocar a supressão da luminescência <sup>9-10</sup>. Os íons lantanídeos formam complexos com ligantes que apresentem bandas de absorção intensas e largas. Nestes sistemas, ocorre o “efeito antena”, no qual a intensidade luminescente origina da transferência de energia intramolecular através do estado excitado do ligante para o nível de energia emissor do íon terra rara <sup>6</sup>.



Na Figura 2-3 pode-se observar alguns exemplos de  $\beta$ -dicetonatos, que atuam como “antena”; a molécula de acetilacetona ( $C_5H_8O_2$ ), trifluoroacetilacetona ( $C_5H_8O_2F_3$ ), tenoiltrifluoroacetato ( $C_8H_5F_3O_2S$ ), dibenzoilmetanato ( $C_{15}H_{11}O_2$ ), os quais são objetos de estudo no presente trabalho. Várias  $\beta$ -dicetonas apresentam elevada absorvidade molar e o estado tripleto ( $T_1$ ) localizado logo acima do estado emissor dos íons  $TR^{3+}$  (Figura 2-4).

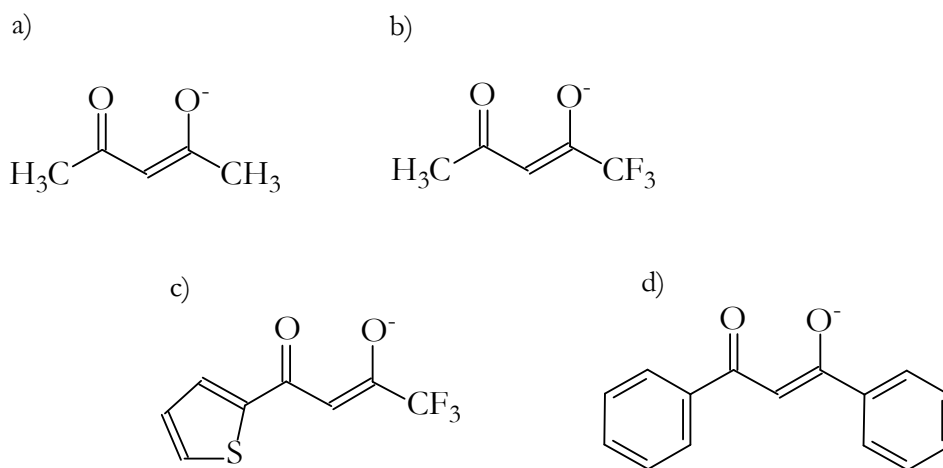


Figura 2-3 Estrutura molecular dos íons: a) acetilacetona (ACAC), b) trifluoroacetilacetona (TFACAC), c) tenoiltrifluoroacetato (TTA) e d) dibenzoilmetanato (DBM).

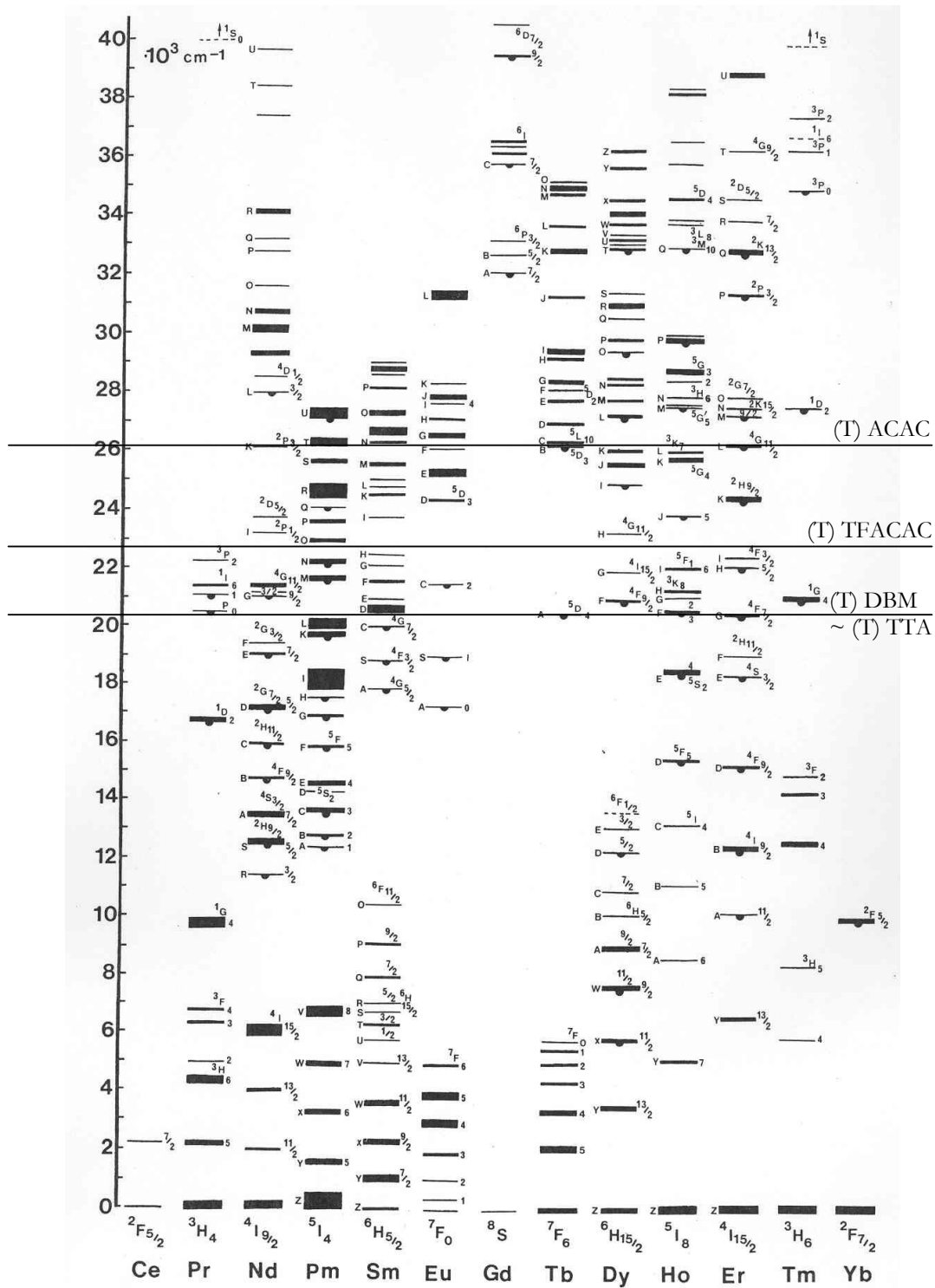
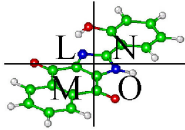
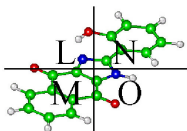


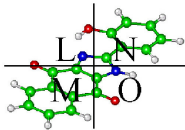
Figura 2-4 Estrutura dos níveis de energia relacionados aos estados tripletos ( $T_1$ ) dos íons ACAC, TFACAC, DBM e TTA e os níveis de energia dos íons terras raras.



A Tabela 2-1 apresenta as energias dos estados tripletos de alguns  $\beta$ -dicetonatos obtidos a partir dos espectros de emissão dos complexos de  $Gd^{3+}$ , que mostram o efeito dos grupos substituintes sobre essas energias.

Tabela 2-1 Estruturas, nomes, siglas e estados tripletos de  $\beta$ -dicetonas de  $Gd^{3+}$ .

Estrutura	Nome	Sigla	Estado $T_1$ ( $cm^{-1}$ )
	Tenoiltrifluoroacetato	TTA	20300 <sup>11</sup>
	p-fenilbenzoiltrifluoroacetato	PPBTFA	20400 <sup>11</sup>
	2-fenantroiltrifluoroacetato	PTFA	20600 <sup>11</sup>
	Dibenzoilmetanato	DBM	20660 <sup>12</sup>
	Benzoiltrifluoroacetato	BTFA	21400 <sup>11</sup>
	Benzoilacetato	BZAC	21460 <sup>12</sup>
	Hexafluoroacetato	HFA	22000 <sup>12</sup>
	Trifluoroacetato	TFACAC	22800 <sup>13</sup>
	Acetilacetato	ACAC	26000 <sup>12</sup>



Deve-se considerar ainda a distribuição de carga no anel do quelato, a estrutura espacial e a hidrofobicidade do ligante coordenado para determinar a eficiência da transferência de energia entre a  $\beta$ -dicetona e o íon TR<sup>14</sup>. Tais propriedades têm resultado em compostos de elevada luminescência em virtude da transferência de energia eficiente entre os estados tripleto da  $\beta$ -dicetona para o nível emissor dos íons TR<sup>15-16</sup>.

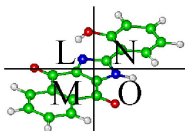
Existem uma série de estudos sobre  $\beta$ -dicetonas de terras raras, possuindo uma série de trabalhos publicados sobre o íon  $\beta$ -dicetonato tenoifluoroacetato (TTA)<sup>17-20</sup>; e dibenzoilmetanato (DBM)<sup>21-22</sup>, os quais apresentam transferência de energia eficiente nos processos de absorção e emissão. O complexo de európio hidratado [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] apresenta elevada luminescência quando comparado aos sais derivados de cloreto, carbonato, carboxilato, perclorato, entre outros<sup>8</sup>.

Desta forma, deve-se substituir os grupos supressores de luminescência da esfera de coordenação e proteger o íon TR<sup>3+</sup> de influências externas. Para tal deve-se saturar a esfera de coordenação com ligantes que contribuam para o aumento da intensidade de emissão. Além desta propriedade os ligantes devem proporcionar o aumento da estabilidade térmica, em virtude das fortes interações proporcionadas através da formação de ligações metal-ligante; e maior volatilidade em virtude do sinergismo entre os íons TR<sup>3+</sup> e ligantes que provocam a redução das interações intra e intermoleculares.

## 2.3 Ligantes Sulfóxidos e Fosfinóxidos

O átomo de oxigênio apresenta valor de eletronegatividade superior em relação aos outros átomos da tabela periódica, apresentando valor inferior apenas ao átomo de flúor. Desta forma, os grupos sulfóxido e fosfinóxido apresentam elevados valores de constante dielétrica e momento dipolar. Tal propriedade confere a estes ligantes um caráter básico.

Os grupos contendo átomos de oxigênio são bases duras, uma vez que se apresentam como grupos doadores negativamente carregados; os quais podem realizar ligações estáveis com ácidos duros, por exemplo, os íons TR. Desta forma, os complexos contendo íons TR<sup>3+</sup> coordenadas com grupos sulfóxidos e fosfinóxidos formam complexos termodinamicamente estáveis<sup>23</sup>.



A Figura 2-5 apresenta as estruturas moleculares dos ligantes sulfóxidos e fosfinóxido utilizados neste trabalho. Dentre estes, o DMSO apresenta maior quantidade de estudos em razão de suas propriedades coordenantes, aplicações farmacológicas e fácil obtenção. O estudo fotoluminescente de vários ligantes sulfóxidos demonstra que os complexos de  $TR^{3+}$  contendo DMSO apresentam estabilidade térmica e rendimento quântico inferiores em relação aos complexos contendo ligantes fenílicos e benzílicos<sup>23-24</sup>.

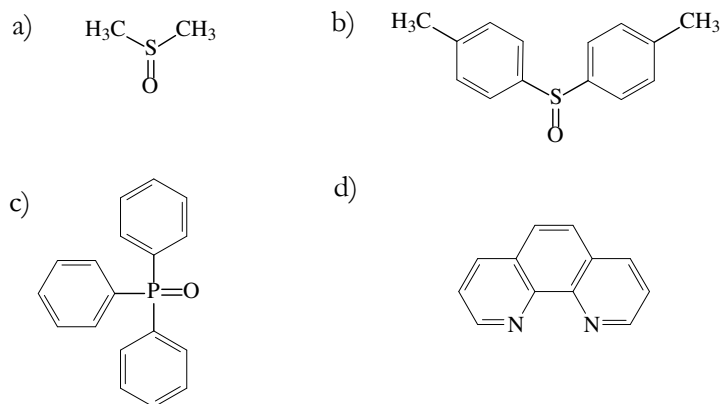


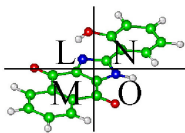
Figura 2-5 Fórmulas estruturais dos ligantes sulfóxidos: a) dimetilsulfóxido DMSO, b) *p*-toluilsulfóxido PTSO, c) trifenilfosfinóxido TPPO e d) fenantrolina.

Para realizar um estudo comparativo, através da síntese de complexos termicamente estáveis e de elevada luminescência foram selecionados os ligantes dimetilsulfóxido (DMSO), *p*-toluilsulfóxido (PTSO) e trifenilfosfinóxido (TPPO) para a preparação dos complexos, os quais apresentam-se como candidatos para a construção de dispositivos eletroluminescentes.

## 2.4 Eletroluminescência

A eletroluminescência (EL) é um fenômeno no qual ocorre a conversão de energia elétrica em energia luminosa sem ocorrência de perdas de energia por geração de energia térmica<sup>25</sup>. Desta forma os materiais eletroluminescentes são de grande interesse devido à sua aplicação, por exemplo, no desenvolvimento de Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) como painéis e monitores de telas planas<sup>26</sup>, os quais apresentam demanda crescente, devido ao melhor aproveitamento energético e ao crescimento mercado.





## Laboratório de Novos Materiais Orgânicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul

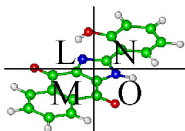
Desta forma, o estudo de novos materiais para EL tem aumentado significativamente nas últimas décadas visando à redução de custos no processo de produção e o aumento da eficiência destes materiais. E o conhecimento da interação entre luz e matéria de forma conjunta à química dos materiais luminescentes é fundamental para a melhoria do desempenho de novos produtos para iluminação e mostradores de informação.

Os dispositivos eletroluminescentes são divididos em duas categorias gerais: a) diodos emissores de luz (*Light Emitting Diodes - LED*), onde se gera luz através da recombinação elétron-buraco próximo à junção *p-n*; e b) eletroluminescentes (EL), dentre os quais os dispositivos em que a emissão de luz através da excitação por impacto de elétrons de alta energia em um centro emissor de luz (ativador ou centro luminescente) <sup>27</sup>.

A primeira observação do fenômeno EL ocorreu em 1907 pelo capitão Henry Joseph Round, que verificou a emissão de luz amarela resultante da passagem de corrente por um detector de carvão de silício <sup>28</sup>. Da primeira observação do fenômeno eletroluminescente para a realização de pesquisas decorreram décadas, pois somente em meados de 1950 houve a primeira patente de uma lâmpada com material EL na forma de pó <sup>29</sup>; além do desenvolvimento de filmes finos condutores transparentes à base de SnO<sub>2</sub>, os quais permitiram o desenvolvimento dos dispositivos EL de pó e corrente alternada.

Os mostradores com filmes finos em matrizes de pontos (*thin film dot matrix displays*) foram desenvolvidos em 1965 pela empresa Sigmatron Corporation. Em 1968, um mostrador numérico legível à luz do sol foi colocado no mercado pela mesma empresa <sup>30</sup>. Vecht <sup>31</sup> iniciou as pesquisas de dispositivos EL à base de pós EL sob corrente contínua; e Inoguchi <sup>32</sup> e colaboradores desenvolveram dispositivos com corrente alternada.

A Sharp Corporation desenvolveu o primeiro dispositivo com tempo de vida longo e elevada luminosidade em 1978. Tal dispositivo apresentava uma matriz de ZnS:Mn com óxido de ítrio atuando como isolante <sup>29</sup>. O primeiro dispositivo eletroluminescente de filme fino foi produzido pela Sharp em 1983 <sup>33</sup>. A Durel Corporation desenvolveu no início da década de 1990 uma lâmpada eletroluminescente flexível que era utilizada como fonte de luz de fundo em mostradores de tela plana. A Planar System desenvolveu em 1994 dispositivos de filmes finos com corrente alternada *full color*, ou seja, dispositivos que apresentavam emissão de todas as cores do espectro visível.



Os dispositivos à base de compostos orgânicos com propriedades semicondutoras foram desenvolvidos por Tang e Vanslyke <sup>34</sup> e no fim da década de 1980 por Kido e colaboradores <sup>35</sup> e Adachi e colaboradores <sup>36</sup>. Verificou-se que estes dispositivos apresentavam eletroluminescência. Na década de 1990 Kido <sup>37-38</sup> desenvolveu dispositivos OLED tricamada de maior eficiência luminosa (Figura 2-6), a qual era resultante da recombinação elétron-buraco na junção *p-n* da camada emissora.

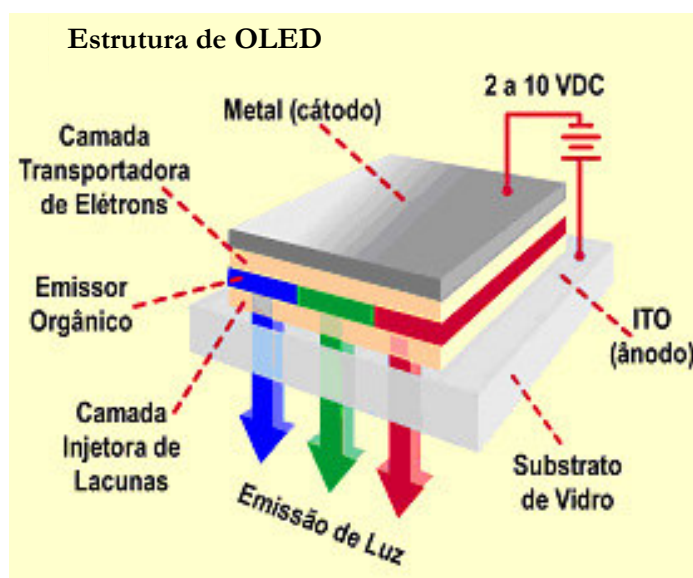
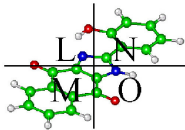


Figura 2-6 Estrutura dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos (OLED).

Os dispositivos OLED apresentam uma série de vantagens em relação aos dispositivos inorgânicos: i) menor custo de produção, ii) baixa tensão de operação, iii) maior área, iv) flexibilidade <sup>39</sup>, vi) menor temperatura de processamento. Dentre os compostos orgânicos existem os corantes fluorescentes <sup>40</sup>, os complexos metálicos <sup>41</sup>, e polímeros <sup>42</sup> que apresentam eletroluminescência.

Os compostos orgânicos EL são capazes de produzir todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores, mas alguns destes compostos apresentam espectros com bandas de emissão muito largas, o que implica na emissão de mistura de cores, o que dificulta a sua aplicação comercial, pois são necessários compostos que apresentem emissão monocromática <sup>43</sup>.



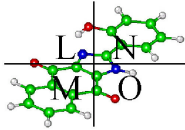
Para contornar este problema surge a aplicação dos íons TR em eletroluminescência, pois estes exibem espectros característicos com presença de bandas de emissão extremamente estreitas e bem definidas na região do visível,<sup>15</sup> fato que implica na pureza de cor da luz emitida; além disso, também apresentam valores de eficiência quântica de emissão intrínseca teórica de 100%, enquanto que os compostos orgânicos fluorescentes apresentam a limitação de eficiência quântica de emissão em 25%<sup>44</sup>. Tal limitação de eficiência quântica ocorre devido à transferência de energia aos níveis tripleto destes compostos orgânicos fluorescentes durante o fenômeno de eletroluminescência, os quais sofrem decaimento não radiativo.

Os complexos de  $\beta$ -dicetonatos de TR apresentam-se como candidatos promissores para aplicação em dispositivos EL por apresentarem o “efeito antena”, o qual caracteriza-se pela elevada absorção de energia e transferência eficiente desta ao íon metálico; o que implica em valores elevados de rendimento quântico<sup>45-47</sup>. Além destas propriedades, estes complexos também apresentam elevada estabilidade térmica e volatilidade.

Desta forma, a obtenção, caracterização, elucidação das estruturas destes materiais emissores, bem como o estudo fotoluminescente dos complexos é pré-requisito fundamental para o desenvolvimento de novos mostradores de informação de baixo consumo de energia; longa duração (acima de 40.000 h); e que apresentem emissão intensa, pois de acordo com a norma ISO 9241, que aborda detalhes de ergonomia a luminosidade mínima aceitável corresponde a 130cd/□.

#### 2.4.1 Injeção e Transporte de Cargas em Materiais Orgânicos

A compreensão dos processos de injeção de cargas e de sua condução em sistemas orgânicos é importante para o desenvolvimento de dispositivos. Houve grandes avanços desde os primeiros dispositivos desenvolvidos<sup>34</sup> até os mais recentes, mas ainda pouco se conhece sobre o papel da interface orgânica e do mecanismo de transporte de carga<sup>48-50</sup>. Informações quantitativas sobre as propriedades físicas das camadas orgânicas relacionadas ao desempenho do dispositivo são fundamentais para a otimização dos mesmos.



Burrows <sup>51</sup> demonstrou que o perfil de Corrente-Tensão (J-V) e a eletroluminescência de um dispositivo são consistentes com a injeção de cargas em filme fino com grande densidade de armadilhas distribuídas (que aprisionam um determinado número de cargas injetadas) em níveis inferiores ao LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia). Neste modelo o transporte de carga limitado por armadilhas (*Trap Charge Limited - TCL*) domina o transporte em densidades de corrente elevadas.

Caso o aprisionamento de portadores de cargas em armadilhas seja responsável pela limitação do fluxo de corrente e geração da eletroluminescência, pode-se encontrar um modelo para eficiência eletroluminescente em função do fluxo de corrente e temperatura. Assim pode-se compreender a relação entre o fenômeno EL e o transporte de cargas.

#### 2.4.2 Mecanismos de Injeção de Portadores de Carga em Camadas Orgânicas

Dentre os mecanismos de injeção de cargas, no qual portadores são injetados dos eletrodos metálicos para o interior dos filmes orgânicos; destacam-se os mecanismos de injeção de cargas por tunelamento tipo Fowler-Nordheim e de emissão termiônica <sup>44</sup>.

No primeiro mecanismo (Fowler-Nordheim) a teoria de emissão de campo foi desenvolvida para explicar a emissão de elétrons da superfície de um condutor no vácuo, sob a influência de um campo elétrico externo <sup>52</sup>. Considerando que os elétrons em um metal comportem-se conforme a estatística de Fermi-Dirac, Fowler e Nordheim determinaram a probabilidade de transmissão por tunelamento quântico destes elétrons através de um potencial triangular, derivado da existência do campo elétrico na superfície do metal. Através desta pode-se compreender o comportamento da corrente em função da tensão em dispositivos do tipo metal / semiconductor intrínseco / metal (Figura 2-7), nos quais a altura da barreira na interface metal / semiconductor e a intensidade do campo elétrico permitem o tunelamento (onde os portadores de carga atravessam a barreira de potencial) dos elétrons do metal para a banda de condução do semiconductor (Figura 2-8).

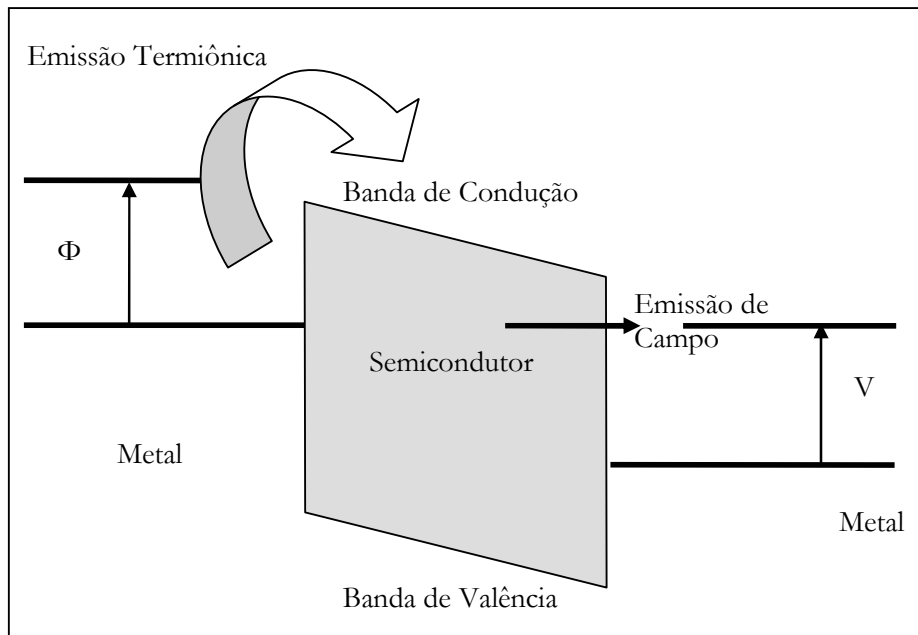
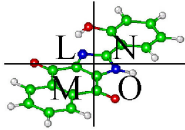
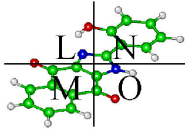


Figura 2-7 Representação da injeção de cargas por tunelamento Fowler-Nordheim e da injeção termiônica em uma estrutura metal / semicondutor intrínseco / metal.  $\Phi$ - corresponde a altura da barreira de potencial na interface metal / semicondutor intrínseco e  $V$ - potencial elétrico aplicado entre os eletrodos.

Na interface eletrodo / semicondutor forma-se uma barreira de potencial  $\varphi$  para a injeção de elétrons e quando estes são injetados na banda de condução se dirigem pelo campo elétrico na direção do contra-eletrodo, assim a densidade de corrente  $J$  pode ser descrita pela relação:

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

onde  $q$  corresponde a magnitude da carga elementar,  $\hbar$  a constante de Planck,  $\hbar = h/2\pi$ ,  $\xi$  a intensidade de campo elétrico,  $\varphi$  a altura da barreira de potencial na interface metal / semicondutor e  $m$  a massa efetiva do portador de carga. Considerando-se que os elétrons não se acumulam no interior das camadas orgânicas, encontra-se que  $\xi = V/d$ , onde  $V$  é o potencial elétrico aplicado entre os eletrodos e  $d$  é a espessura do semicondutor orgânico.



A partir da equação 2-1 nota-se que a densidade de corrente depende do campo elétrico aplicado  $\xi$ . A Figura 2-8 apresenta a aplicação do mecanismo Fowler-Nordheim em um dispositivo.

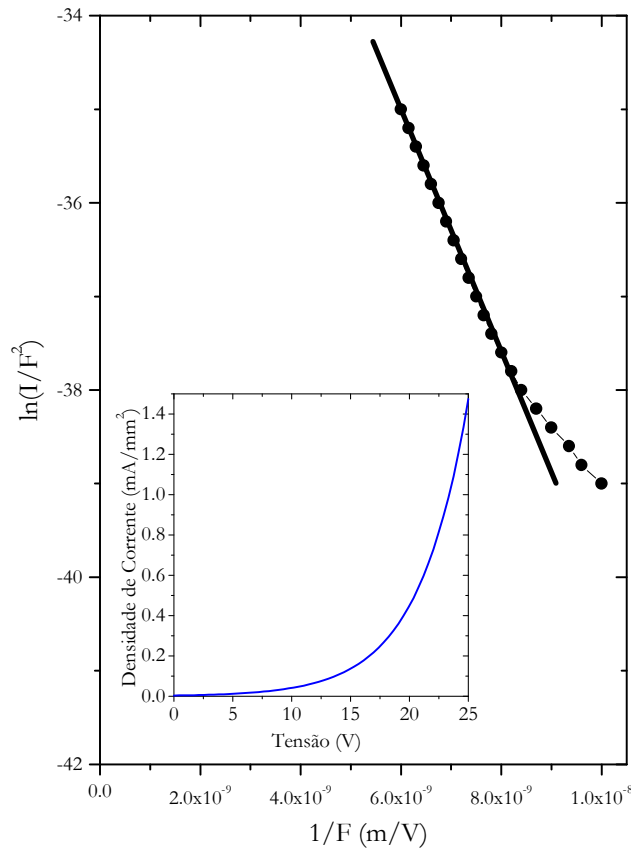
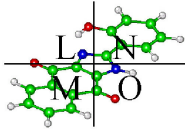


Figura 2-8 Gráfico  $\ln(I/F^2) \times (1/F)$  representando comportamento característico de OLED, onde  $F$  é o campo elétrico aplicado. A linha contínua no gráfico principal representa o ajuste para a teoria Fowler-Nordheim.

No segundo mecanismo (injeção termiônica) os elétrons possuem energia térmica para ultrapassar a barreira de energia potencial estabelecida na interface metal / semiconductor (Figura 2-7). Neste caso, a densidade de corrente é descrita pela relação:

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



onde  $T$  corresponde a temperatura absoluta e  $k$  a constante de Boltzmann. A dependência de  $J$  com a intensidade do campo elétrico aplicado  $\xi$  pode ser obtido considerando-se o efeito Schottky<sup>53</sup>. Este efeito consiste na redução da barreira efetiva para injeção do portador, devido à combinação do campo elétrico e do potencial da carga-imagem. A altura da barreira efetiva na interface metal / semiconductor pode ser determinada por:

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

Onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do semiconductor. Substituindo a equação 2-3 na equação 2-2 pode-se obter a dependência da corrente termiônica com a intensidade do campo elétrico aplicado e a temperatura. Um exemplo pode ser visualizado na Figura 2-9.

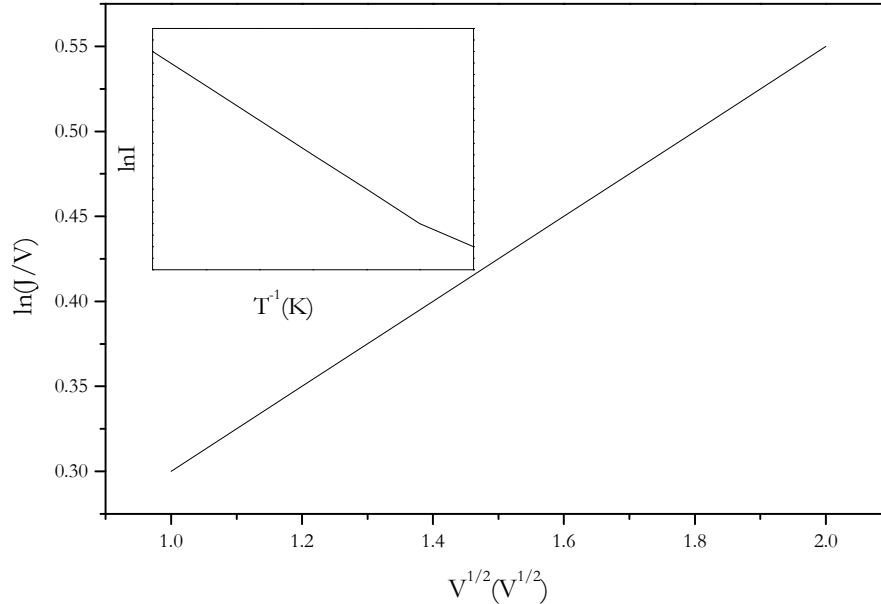
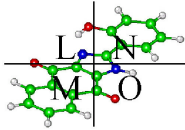


Figura 2-9 Comportamento característico da corrente para um dispositivo onde o mecanismo de injeção termiônica governa a injeção de portadores de cargas.



### 2.4.3 Influência do Processo de Transporte na Condutividade Elétrica

Em um arranjo eletrodo / semiconductor intrínseco / eletrodo onde os contatos funcionam como um reservatório infinito de portadores de carga (tipo ôhmico); cujos eletrodos são constituídos de um mesmo metal (de modo a permitir a injeção de um único tipo de portador); e que se supõe perfeito, ou seja, livre de armadilhas de portadores de carga (*traps*), determina-se que para baixos valores de tensão aplicada haverá condutividade ôhmica de baixa mobilidade, a qual domina a contribuição de injeção de carga. Desta forma, aplicando uma tensão  $V$ , a corrente  $J$  é descrita pela relação <sup>54</sup>:

$$J = q\mu_n n_0 \frac{V}{d}, \quad (2-4)$$

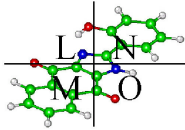
onde  $\mu_n$  corresponde à mobilidade do elétron,  $n_0$  a densidade de carga livre gerada termicamente e  $d$  a espessura da camada orgânica.

Para valores de tensão suficientemente elevados, em que a densidade de elétrons injetados seja alta, a carga em excesso se acumulará nas proximidades do eletrodo injetor de elétrons <sup>54</sup>; cuja carga diminui o campo elétrico no local devido a elevada densidade destes portadores na região. Como a velocidade dos portadores é proporcional ao campo elétrico, estes se movem lentamente nas proximidades do cátodo. Desta forma se garante a existência de carga espacial próxima ao cátodo, cujo campo elétrico limita o transporte dos elétrons neste local, concomitantemente a limitação de corrente ou condutividade elétrica do dispositivo. Neste caso, tem-se a condutividade limitada por carga espacial (*Space Charge Limited - SCL*), cuja expressão para densidade de corrente dá-se pela Lei de Mott-Gurney <sup>55</sup>.

$$J = \frac{9}{8} \mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3}, \quad (2-5)$$

onde  $\varepsilon$  corresponde a permissividade do material. A relação entre  $J$  e  $V$  não apresenta linearidade.



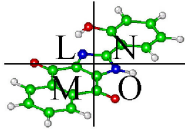


A compreensão do transporte de cargas em semicondutores orgânicos inclui a influência das armadilhas de portadores de carga. Diferente do que ocorre num semicondutor perfeito, onde as cargas injetadas são livres, a consideração da influência das armadilhas de portadores resulta que apenas parte das cargas torna-se livre. Isto leva a redução na densidade de corrente que obedece a Lei de Mott-Gurney modificada, na qual  $\mu_n$  corresponde a mobilidade efetiva  $\mu_{eff}$ , a qual apresenta valor inferior em relação a mobilidade na ausência de armadilhas por uma fração igual à razão entre a densidade de carga livre e a densidade de carga espacial total injetada<sup>55</sup>.

$$J = \frac{9}{8} \mu_{eff} \epsilon \frac{V^2}{d^3} \quad (2-6)$$

O aumento da tensão aplicada nos eletrodos pode resultar no preenchimento de todas as armadilhas. Desta forma, o excesso de portadores injetados encontra-se livre e participa da condução, mas a carga espacial corresponde às cargas aprisionadas, que é determinada pela densidade de armadilhas e que independe da tensão aplicada. Assim, o tempo necessário para a travessia dos portadores de carga pelo semicondutor é praticamente constante com o aumento de tensão, de forma que a densidade de corrente elétrica cresce rapidamente com o potencial aplicado nos eletrodos.

Caso a tensão seja elevada para valores ainda maiores, a densidade de elétrons injetados torna-se muito superior à densidade de cargas aprisionadas nas armadilhas. Desta forma, tanto a carga espacial quanto a condução são geradas pelos portadores livres, de forma que o sistema se comporta novamente como um semicondutor perfeito, cuja densidade de corrente dá-se pela expressão 2-4.

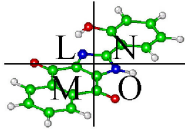


Tratando-se de um dispositivo eletrodo / semicondutor perfeito / eletrodo <sup>55</sup> constituído por dois metais diferentes que ainda formem contatos ôhmicos com o semicondutor, de forma que a aplicação de tensão permita a injeção de elétrons através do cátodo e de buracos através do ânodo. Neste caso, surge outro fenômeno (além da carga espacial); a recombinação dos portadores de carga, que também influencia o processo de condutividade elétrica no sistema. Tal recombinação corresponde à formação, por interação eletrostática, de um par elétron-buraco, denominado éxciton, que por sua vez não apresenta carga elétrica. Tal estado excitado pode decair radiativamente, com a emissão de luz.

A densidade de corrente resultante da injeção bipolar sofre influência de dois processos concorrentes. O primeiro corresponde à tendência de neutralização da carga espacial de buracos junto ao anodo e de elétrons junto ao catodo, o que pode resultar no aumento da densidade de corrente  $J$  para magnitudes superiores as estabelecidas pela Lei de Mott-Gurney para injeção de um único tipo de portador. O segundo corresponde ao processo de recombinação, que ao drenar elétrons e buracos da banda de condução e de valência diminui a neutralização de carga espacial do primeiro processo. Isto resulta no favorecimento do efeito da carga espacial.

#### 2.4.4 Características de Corrente vs Voltagem em OLEDs

No modelo de transporte de carga limitado por armadilhas (*Trap Charge Limited - TCL*) existem bandas de energia internas ao *gap* do material, o que implica em movimento de portadores de carga através do *gap* pelas bandas formadas pelas armadilhas de elevada energia. E a maioria dos semicondutores orgânicos não dopados caracteriza-se por baixa densidade de portadores de carga  $n_0$ , os quais são gerados termicamente e apresentam baixa mobilidade de portadores <sup>56</sup>, que apresentam valores em torno de  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{V}$  para buracos e  $10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{V}$  para elétrons.



Um OLED consiste de um contato transparente injetor de buracos (ITO), um filme orgânico transportador de buracos (HTL), o qual forma uma heterojunção com outro filme orgânico transportador de elétrons (ETL) que apresente eletroluminescência e um metal injetor de elétrons. Ao aplicar-se tensão suficiente para gerar EL nesta estrutura a altura da barreira de potencial metal-orgânico torna-se suficientemente pequena para que a corrente seja limitada pelas propriedades dos filmes orgânicos. Como os materiais ETL apresentam mobilidade de elétrons menor que a de buracos em HTL, a corrente de elétrons deve dominar o transporte de cargas, onde os buracos injetados em ETL recombinam-se com os elétrons em uma estreita faixa dentro de ETL. A camada HTL adjacente apresenta mobilidade de buracos que permite o transporte destes do ânodo para a interface ETL/HTL, onde alguns buracos se difundem no filme ETL recombinando radiativamente com elétrons, resultando no decaimento não radiativo na heterojunção orgânica.

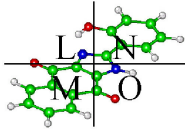
Nos dispositivos com baixa tensão aplicada há condução ôhmica de baixa mobilidade, que resulta das cargas livres, estas por sua vez, gerados termicamente; dominando a contribuição das cargas injetadas. Assim a densidade de corrente  $J$  é descrita pela relação:

$$J = q\mu_n n_o \frac{V}{d}, \quad (2-7)$$

onde  $q$  corresponde a carga eletrônica,  $\mu_n$  a mobilidade do elétron,  $n_o$  a densidade de cargas de fundo geradas termicamente,  $V$  a voltagem aplicada e  $d$  a espessura do filme ETL. Considerando-se  $n_o$  desprezível em relação à densidade de carga injetada  $n_{inj}$  e o nível de Fermi  $E_F$  esteja localizado abaixo da energia das armadilhas, observa-se a densidade de corrente SCL descrita por <sup>57</sup>:

$$J = \left(\frac{9}{8}\right)\mu_n \varepsilon \frac{V^2}{d^3}. \quad (2-8)$$

Desta forma, a condução ôhmica domina em baixas tensões e em filmes espessos.



A compreensão do processo de condução em OLEDs deve considerar a influência das armadilhas na banda proibida do filme orgânico. Quando ocorre o aumento de tensão, o quase-nível de Fermi  $E_n$  nivela com o LUMO, decorrente do aumento da densidade de elétrons injetados. As armadilhas abaixo de  $E_n$  são preenchidas, reduzindo a densidade de armadilhas vazias disponível, o que resulta no aumento da mobilidade efetiva dos elétrons  $\mu_{\text{eff}} = \mu n(n_{\text{inj}}/n_t)$ , onde  $n_t$  corresponde a densidade de cargas nas armadilhas. Neste regime TCL observa-se uma dependência maior da Lei de Potências para a corrente e voltagem, em que as energias das armadilhas distribuem-se exponencialmente na banda proibida ETL em relação as energias dos orbitais moleculares e o quase-nível eletrônico de Fermi <sup>57</sup>, tal que a densidade de armadilhas por unidade de energia centrada em  $E$  determina-se por:

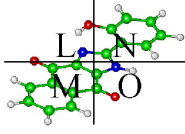
$$N_t(E) = \left( \frac{N_t}{kT_t} \right) \exp\left( \frac{E - E_{LUMO}}{kT_t} \right), \quad (2-9)$$

onde  $E_{LUMO}$  corresponde ao nível de energia da banda LUMO,  $N_t$  a densidade total de armadilhas,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T_t$  a temperatura característica da distribuição exponencial das armadilhas ( $T_t = E_t/k$ , onde  $E_t$  corresponde à energia característica da armadilha). Caso  $T_t \gg T$ , onde  $T$  corresponde à temperatura ambiente pode-se assumir que as armadilhas abaixo do nível de quase-Fermi estão cheias e vazias acima destes.

A derivação analítica da Equação 2-9 <sup>58</sup> determina que para elevadas injeções de corrente, a ocupação das armadilhas abaixo dos níveis de quase-Fermi resulta em corrente governada pela densidade e distribuição da energia das armadilhas. Assim, a densidade de corrente para injeção unipolar de elétron em ETL dá-se por:

$$J_{TCL} = N_{LUMO} \mu_n q^{(1-m)} \left( \frac{\epsilon m}{N_t (m+1)} \right)^m \left( \frac{2m+1}{m+1} \right)^{(m+1)} \frac{V^{(m+1)}}{d^{(2m+1)}}, \quad (2-10)$$

onde  $m = T_t/T$  e  $N_{LUMO}$  correspondem à densidade de estados na banda LUMO. A partir das equações 2-9 e 2-8 a transição entre o regime de condução ôhmica para o regime de condução limitada por armadilhas de cargas ocorre quando  $V_{\Omega-T}$ :



$$V_{\Omega-T} = \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \frac{\left( \frac{qN_t d^2}{m\epsilon} \right) (m+1)^{\left(\frac{2+1}{m}\right)}}{(2m+1)^{(1+1/m)}} = \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right)^{1/m} \left( \frac{qN_t d^2}{\epsilon} \right) \quad (2-11)$$

Onde a segunda equação é válida para grandes valores de  $m$ . E quando as armadilhas estão completamente cheias, o transporte de elétrons não é mais influenciado por estas, assim o filme se comporta novamente como condutor ideal de corrente limitada por carga espacial SCL. Tal comportamento ocorre para:

$$V_{TCL-SCL} = \frac{en_0 d^2}{\epsilon} \left( \frac{n_0}{N_{LUMO}} \right) \left( \frac{N_t}{n_0} \right)^m \left[ \frac{9}{8} \left( \frac{m+1}{m} \right)^m \left( \frac{m+1}{2m+1} \right)^{m+1} \right]^{1/(m-1)}, \quad (2-12)$$

onde  $e$  corresponde a carga do elétron.

Calcula-se a dependência funcional da característica J-V através da aproximação regional<sup>57</sup>, que no mecanismo TCL depende da distribuição de energia das armadilhas. Em uma distribuição uniforme resulta em uma dependência exponencial da corrente em função da tensão.

A Figura 2-10 apresenta o comportamento J-V dos dispositivos OLED em que se observa o comportamento do transporte de carga para um dispositivo em que se verificam três regiões distintas de transporte de cargas: a) transporte ôhmico, b) transporte TCL e c) transporte SCL.

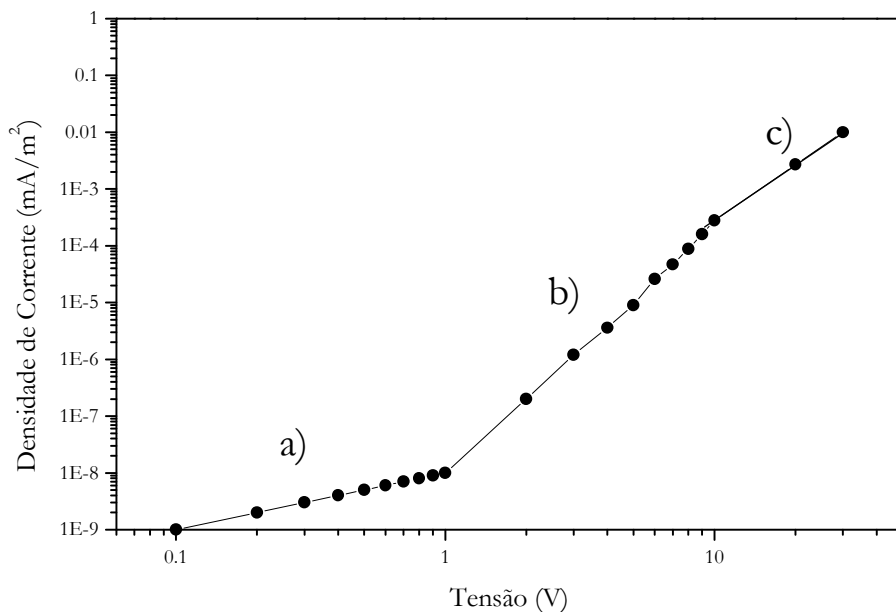
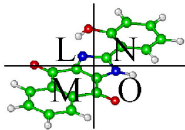
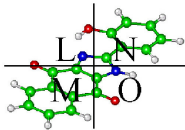


Figura 2-10 Curva Tensão (V) vs Densidade de Corrente (mA/m<sup>2</sup>) em que se apresentam as regiões de transporte de carga: a) transporte ôhmico, b) transporte SCL e c) transporte TCL.

#### 2.4.5 Determinação das Energias dos Níveis HOMO e LUMO dos Compostos Orgânicos

O orbital HOMO corresponde ao orbital molecular ocupado mais alto, que é análogo à banda de valência em semicondutores, enquanto que o LUMO corresponde ao orbital molecular vazio mais baixo, que é análogo à banda de condução em semicondutores. Tais níveis de energia devem apresentar valores que permitam o transporte de cargas nos dispositivos, ou seja, os níveis HOMO e LUMO dos materiais componentes do dispositivo devem apresentar valores de energia em que os “degraus” formem barreiras de potencial que possam ser transpostas pelas cargas (elétrons e buracos); e ao mesmo tempo permitir o confinamento destas cargas na camada emissora, de forma a propiciar a recombinação destas cargas que resultará na emissão de luz.



A determinação dos valores das energias de HOMO e LUMO, para os materiais componentes de OLED é de extrema importância para a construção de dispositivos eficientes. Para tal, pode-se fazer uso da técnica de espectroscopia de fotoemissão por ultravioleta (UPS), no qual através de análises de superfície pode-se determinar diretamente o nível HOMO dos sistemas orgânicos. Outra técnica, como a eletroquímica, através da qual foram obtidos os valores dos níveis LUMO neste trabalho, pode ser utilizada, nesta técnica os parâmetros eletroquímicos podem ser diretamente relacionados aos níveis energéticos.

A técnica de voltametria cíclica fornece correlação direta entre os parâmetros eletroquímicos e os níveis energéticos a partir de uma adaptação, que fornece o valor do nível HOMO. Inicialmente a teoria foi descrita para sistemas em solução <sup>59</sup>, mas neste trabalho apresentam-se as medidas dos complexos de terras raras a partir de filmes finos depositados sobre os eletrodos.

Por outro lado os espectros de absorção de UV-visível fornecem o valor do *gap* ótico  $E_g$ , que permite a determinação do valor do nível LUMO dos compostos.

#### 2.4.6 Obtenção dos Parâmetros Eletroquímicos

A diferença entre parâmetros eletroquímicos como potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica ( $\chi$ ) obtidos através da técnica de voltametria cíclica fornece o valor da  $E_g$  associada as transições ópticas e propriedades elétricas intrínsecas destes materiais.

Os parâmetros citados são utilizados para a construção do diagrama de energia dos dispositivos orgânicos <sup>60</sup>, que são fundamentais no desenvolvimento e compreensão dos dispositivos. Os valores dos níveis HOMO e LUMO estão relacionados aos valores de IP e  $\chi$ , que permitem determinar a barreira de interface de energia <sup>61</sup>. A representação esquemática da relação entre os parâmetros eletroquímicos, apresentados em estruturas de níveis simplificados, encontra-se na Figura 2-11.

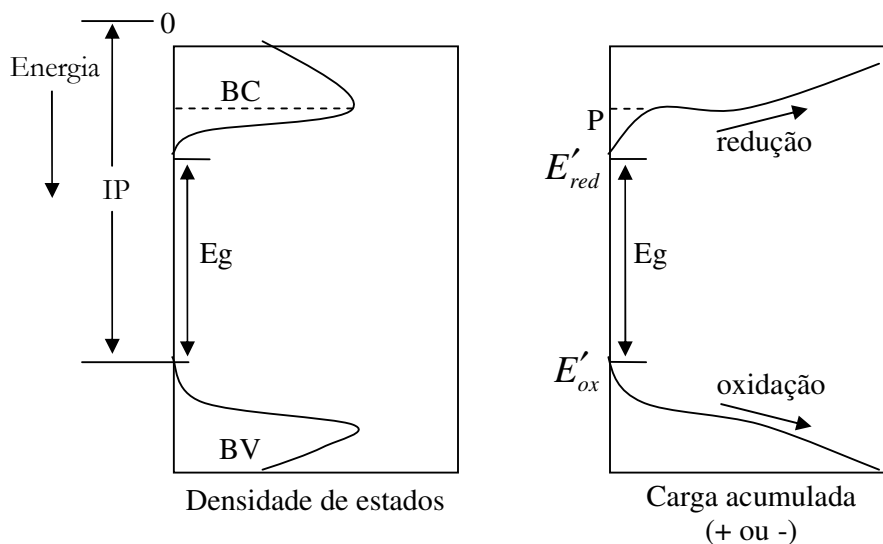
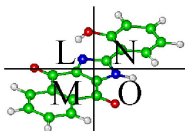


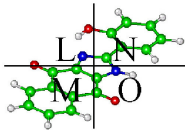
Figura 2-11 Relação entre o potencial eletroquímico  $E'_{red}$  e  $E'_{ox}$ , potencial de ionização IP e banda proibida  $E_g$  da estrutura de bandas de uma molécula.

A partir da Figura 2-11, (esquerda) obtém-se a densidade de estados para as bandas de valência (BV) e condução (BC). A banda proibida  $E_g$  corresponde à diferença entre as bandas de valência e condução, e o potencial de ionização (IP) corresponde a energia entre o nível de vácuo e a banda de valência. Os potenciais para redução e oxidação em função do acúmulo de carga também são mostrados (direita) <sup>62</sup>.

Valores de IP e  $\chi$  são influenciados por efeitos de polarização e relaxamento estrutural, desta forma os compostos orgânicos não apresentam uma banda como ocorre em um semiconductor inorgânico cristalino; existindo apenas intervalos de energia com elevada densidade de estados energeticamente distribuídos que correspondem aos níveis HOMO e LUMO das moléculas.

Uma analogia entre os semicondutores orgânicos e inorgânicos pode ser realizada, onde os limites de densidade alta HOMO e LUMO são denominados Banda de Valência e de Condução Orgânica, respectivamente.





No processo de oxidação, nenhuma carga é removida do filme fino orgânico até que a tensão aplicada atinja um valor de potencial correspondente ao estado mais alto ocupado na banda de valência. Com o aumento de tensão, mais estados são esvaziados. O contrário ocorre no processo de redução.

Em um sistema reversível, onde a oxidação e redução sejam possíveis, a diferença entre os potenciais de redução e de oxidação corresponde ao valor de energia da banda proibida <sup>62</sup>. Além disso, para a correlação entre os potenciais de redução e oxidação com IP e  $\chi$  os processos eletroquímicos não podem resultar em degradação da molécula orgânica.

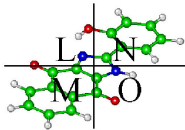
De forma a minimizar os efeitos de relaxação causados pelo transporte do íon para dentro e fora do filme durante o processo de redução, utiliza-se apenas o potencial do processo de oxidação, onde o transporte do íon não resultará em grandes alterações estruturais da molécula.

A transposição do comportamento de redução estimativa do potencial de ionização e a eletroafinidade necessitam da relação dos potenciais eletroquímicos com o nível do vácuo, que por sua vez está relacionado com IP e  $\chi$ . Por conveniência, refere-se o valor potencial (E) para o eletrodo padrão de hidrogênio (SHE), de forma a corrigir a referência para o nível do vácuo. A conversão dos valores de SHE para a escala do vácuo pode ser realizada por meios teóricos ou experimentais. Neste trabalho, a energia correspondente de E, corresponde a aproximadamente  $-4,6 \pm 0,1$  eV na escala do vácuo <sup>62</sup>.

$$E_{SHE} \cong E_{vac} + 4,6 \quad (2-13)$$

onde  $E_{SHE}$  corresponde ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio e  $E_{vac}$  o potencial do vácuo. Considerando-se a correção para o uso de eletrodo de referência Ag/AgCl, o potencial pode ser expresso por:

$$E_{Ag/AgCl} \cong E_{SHE} - 0,2 \cong E_{vac} + 4,4 \quad (2-14)$$



A partir do valor do potencial de oxidação  $E_{ox}$  relativo ao eletrodo de referência Ag/AgCl, pode-se calcular o potencial de oxidação relativo ao nível do vácuo.

$$E_{ox} = E_{ox}^{Ag/AgCl} \cong E_{ox} + E_{vac} + 4,4 \quad (2-15)$$

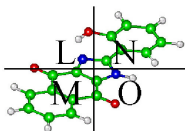
Se  $E_{vac}=0$  pode calcular o potencial de ionização  $IP=eE_{ox}$ , onde  $e$  corresponde a carga elementar. Desta forma, obtém-se o nível HOMO em um diagrama de energia, correlacionado a outras energias, como as funções de trabalho de um cátodo e ânodo.

#### 2.4.7 Eletrodos Quimicamente Modificados

Neste trabalho fez-se uso de uma faixa de tensão acima do potencial permitido para a configuração escolhida, onde a escolha da solução de KCl como eletrólito e do eletrodo de grafite como eletrodo de trabalho, limitam a faixa de varredura de -1V a 1V. O uso de um filme orgânico depositado na interface eletrodo de trabalho / solução (eletrólito) permite o uso de uma faixa de potencial de varredura em que não se visualizam picos de hidrogênio ou oxigênio provenientes da dissociação das moléculas de água. Pode-se concluir que houve a criação de um novo eletrodo com a inserção de um filme orgânico sobre o eletrodo de grafite, um eletrodo quimicamente modificado.

Este termo, eletrodo quimicamente modificado, foi introduzido por Murray e colaboradores para eletrodos com espécies imobilizadas sobre a superfície de eletrodos convencionais, o que tem finalidade de controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução <sup>63</sup>.

Os eletrodos quimicamente modificados apresentam grande utilidade em situações onde as espécies a serem analisadas requerem a aplicação de elevados potenciais em eletrodos convencionais, havendo um aumento do efeito de interferentes, através da oxidação ou redução de outras espécies presentes no meio.



## 2.5 Diagrama de Cromaticidade CIE

As cores do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação criteriosa de três componentes monocromáticas. A *Commission Internationale l'Eclairage* (CIE) adota um colorímetro padrão que representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional.

Os valores cartesianos deste diagrama tridimensional derivam-se dos estímulos espectrais  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$  (Figura 2-12), os quais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz. A curva  $y(\lambda)$  corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor verde e a normalização desta curva corresponde a um pico em 550nm<sup>27</sup>. As curvas  $z(\lambda)$  e  $x(\lambda)$  correspondem a cor azul e vermelha, respectivamente.

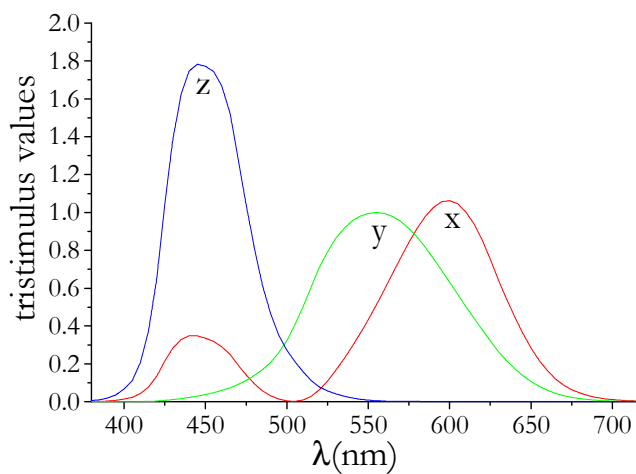


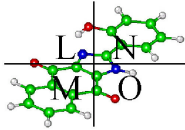
Figura 2-12 Curvas das cores padrões CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ .

As coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$x = \frac{x}{x + y + z} \quad (\text{Equação 2-16})$$

$$y = \frac{y}{x + y + z} \quad (\text{Equação 2-17})$$

$$z = \frac{z}{x + y + z} \quad (\text{Equação 2-18})$$



Onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são calculados pelas seguintes integrações sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$x = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (\text{Equação 2-18})$$

$$y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (\text{Equação 2-20})$$

$$z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (\text{Equação 2-21})$$

onde  $\phi(\lambda)$  corresponde à curva de emissão da fonte de luz.

Normalmente apresentam-se apenas os valores das variáveis  $x$  e  $y$ , pois a variável  $z$  pode ser determinada a partir destes valores. Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como projeção bidimensional num plano  $xy$ ; o qual define-se pelo diagrama de cromaticidade CIE (Figura 2-13) <sup>64</sup>.

Calculam-se as coordenadas  $xy$  a partir dos espectros de emissão obtidos e no que se refere a dispositivos multicoloridos, tais coordenadas devem localizar-se nos vértices do diagrama CIE, os quais correspondem as cores primárias. Tais cores correspondem ao vermelho, verde e azul; e através da combinação criteriosa destas três componentes podem-se obter todas as cores do espectro visível.

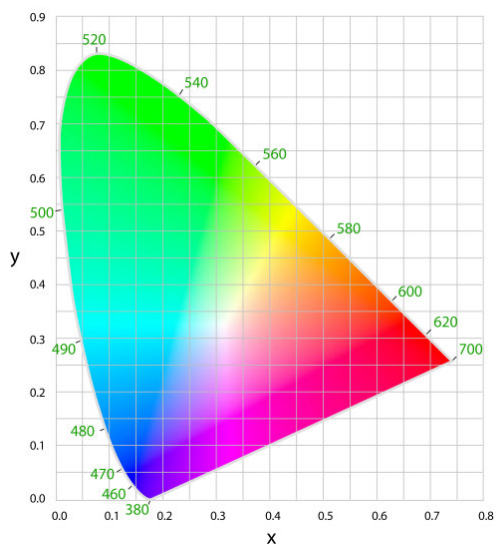
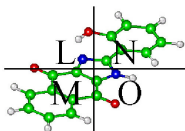


Figura 2-13 Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas de cores da região espectral visível.



## 6 Conclusão

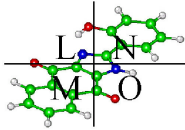
Visando o desenvolvimento das pesquisas na área de OLEDs, no intuito de sintetizar novos compostos de elevadas intensidades de emissão, coordenadas adequadas de cores (*RGB*) e estabilidades térmica e química; desenvolveu-se este trabalho sobre complexos de terras raras trivalentes à base de Tm, Tb e Eu. Já os complexos de Nd foram sintetizados para o futuro desenvolvimento de OLEDs emissores IV.

Assim, neste trabalho foram sintetizados novos complexos à base de terras raras trivalentes  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  com ligantes orgânicos acetilacetona (ACAC), trifluoroacetilacetona (TFACAC), tenoiltrifluoroacetato (TTA), dibenzoilmetanato (DBM), *p*-toluilsulfóxido (PTSO), trifenilfosfinóxido (TPPO) e fenantrolina (Phen); para aplicação em dispositivos eletroluminescentes *OLEDs*.

Determinou-se a seguinte fórmula molecular dos complexos hidratados:  $[\text{TR}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{TR}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_{1-7}]$  e  $[\text{TR}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  onde TR=  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ . Os compostos de  $\text{Nd}^{3+}$ , apresentam fórmula  $[\text{Nd}(\text{L}_1)_3(\text{H}_2\text{O})_{1-2}]$ , onde  $\text{L}_1 = \text{DBM}$  e TTA. Verifica-se que tais compostos são higroscópicos variando ligeiramente o percentual de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de acordo com as condições de armazenamento.

Para os complexos substituídos determinou-se a seguinte fórmula molecular  $[\text{TR}(\text{L}_1)_3(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_x]$  e  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{L}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ , onde TR=  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ;  $\text{L}_1 = \text{ACAC}$ , TFACAC, DBM e TTA;  $\text{L}_2 = \text{PTSO}$ , TPPO e  $\frac{1}{2}\text{Phen}$ ; e  $x=0-2$ ; e  $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$  através da análise elementar. Os dados espectrais de absorção na região do IV evidenciaram que a coordenação dos ligantes orgânicos (ACAC, TFACAC, DBM, TTA, PTSO e TPPO) ocorre através do átomo de oxigênio. Os dados de absorção na região do IV ainda evidenciaram que a coordenação do ligante Phen ocorre através dos dois átomos de N do ligante quelante bidentado.

As curvas TG/DTG indicaram que os complexos com ligantes TPPO encontram-se na forma anidra; com exceção dos complexos contendo o ligante PTSO, os quais apresentam moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Os dados da análise térmica também demonstraram que ocorreu aumento da estabilidade térmica dos complexos na seguinte ordem:  $\text{H}_2\text{O} < \text{PTSO} < \text{TPPO} < \text{Phen}$ .



Os resultados de análise elementar e análise térmica indicam a presença de moléculas de H<sub>2</sub>O na maioria dos complexos substituídos; fato não desejável para sua aplicação em OLED, pois a presença de H<sub>2</sub>O resulta na formação de defeitos que acabam por destruir o dispositivo, uma vez que resultam na termod decomposição do filme emissor do complexo quando o dispositivo se encontra em funcionamento. Assim, futuros trabalhos devem fazer uso de complexos anidros.

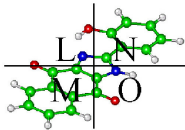
Os espectros fotoluminescentes dos complexos de [Tb(L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] e [Tb(L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>], onde L<sub>1</sub>= ACAC e TFACAC; L<sub>2</sub>= PTSO e TPPO; e x=0-2 apresentaram os desdobramentos característicos das transições <sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=6-2).

O espectro fotoluminescente do complexo de [Tm(L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] apresentou a emissão característica do ligante e [Tm(L<sub>1</sub>)<sub>3</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>], onde L<sub>1</sub>= ACAC e TFACAC; L<sub>2</sub>= PTSO e TPPO; e x=0 ou 1 apresentaram os desdobramentos característicos das transições <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> e <sup>3</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>. Os espectros fotoluminescentes dos complexos diméricos de [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> e [Tm(ACAC)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, onde L<sub>2</sub>= PTSO e TPPO apresentaram a emissão característica do ligante.

O espectro de emissão do complexo de Eu<sup>3+</sup> apresenta os desdobramentos das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=0-4); os quais seguem a regra de seleção (2J+1) componentes, sugerindo um grupo pontual de baixa simetria.

As curvas de decaimento luminescente para os sistemas contendo TR<sup>3+</sup> ajustaram-se a exponencial de primeira ordem; sugerindo que não existe outro canal de depopulação para o nível emissor <sup>1</sup>G<sub>4</sub>, <sup>5</sup>D<sub>4</sub> e <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, dos íons Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, respectivamente. As medidas de tempo de vida (ms) dos complexos substituídos apresentaram valores similares em relação aos complexos hidratados de Tb<sup>3+</sup> e Tm<sup>3+</sup>.

Estes resultados evidenciam o forte acoplamento vibrônico entre o nível emissor e os osciladores OH das moléculas de H<sub>2</sub>O que contribui para um valor de taxa de decaimento total relativamente alta. Os valores de tempo de vida para os complexos de Tm<sup>3+</sup> são inferiores em relação aos complexos de Tb<sup>3+</sup>, o que se deve a transferência menos eficiente de energia do ligante para o metal Tm<sup>3+</sup>.

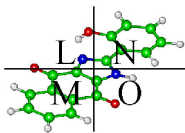


Os espectros de fosforescência dos complexos de  $Gd^{3+}$  apresentaram as bandas referentes aos estados tripletos ( $T_1$ ) do ligante ACAC e TFACAC. Tais bandas não se encontraram presentes nos espectros de emissão dos complexos de térbio; evidenciando a transferência eficiente de energia do estado  $T_1$  de menor energia do ACAC e TFACAC para os níveis emissores  $^5D_4$  do íon  $Tb^{3+}$ . Porém as bandas referentes aos estados tripletos dos ligantes podem ser visualizadas nos espectros de emissão dos complexos de  $Tm^{3+}$  evidenciando a transferência ineficiente de energia do estado  $T_1$  de menor energia do ACAC e TFACAC para o nível emissor  $^1G_4$  do íon  $Tm^{3+}$ .

Os espectros de emissão de  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$  em solução de etanol, acetonitrila e metanol não apresentam perfil similar ao complexo na forma cristalina, o que sugere que em solução haja alteração dos processos de transferência de energia em virtude do forte acoplamento vibrônico entre o nível emissor e os osciladores OH das moléculas dos solventes (etanol e metanol) e de  $H_2O$  presente na acetonitrila.

Os valores de rendimento quântico dos complexos em estado sólido ( $\eta$ ) indicam aumento da eficiência da transferência de energia com o acréscimo ou substituição do ligante secundário no complexo hidratado, tanto nos complexos de  $Tb^{3+}$ , quanto nos complexos de  $Tm^{3+}$ ; fato que demonstra a importância na escolha do ligante secundário. Tal resultado indica que o processo global de absorção, transferência e emissão de energia é favorecido com os ligantes secundários.

O estudo fotoluminescente evidencia a potencialidade da aplicação destes complexos na confecção de dispositivos eletroluminescentes, pois os complexos de  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  apresentam o perfil de emissão característico com bandas finas e de elevada intensidade, o que resulta nas coordenadas de cores adequadas para a cor verde e vermelha, respectivamente. E os tempos de vida destes complexos confirmam que estes são fosforescentes, o que implica em melhor aproveitamento energético no processo eletroluminescente. Além disso, estes complexos não apresentam emissão proveniente do ligante o que indica transferência de energia ligante-metal eficiente, fato que pode ser verificado pelos elevados valores percentuais de rendimento quântico ( $\eta$ ).



## Laboratório de Novos Materiais Orgânicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul

O estudo fotoluminescente dos complexos de  $Tm^{3+}$  indica que estes complexos apresentam o perfil de emissão parcial do ligante associado ao perfil característico de bandas finas e de elevada intensidade, que resultam em coordenadas de cores na região azul do diagrama CIE. Os tempos de vida destes complexos também confirmam que estes são fosforescentes, o que novamente implica em melhor aproveitamento energético no processo eletroluminescente. Porém, estes complexos apresentam emissão proveniente do ligante o que indica que a transferência de energia ligante-metal não é totalmente eficiente, fato que pode ser verificado pelos valores percentuais de rendimento quântico ( $q$ ). Assim embora estes complexos não apresentem elevados valores de rendimento quântico, estes complexos também têm aplicação potencial em OLED, devido à cor de emissão azul, tão desejada no desenvolvimento destes dispositivos.

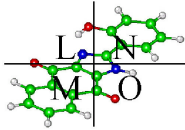
Os dados da voltametria cíclica e absorção UV-Visível forneceram os valores de HOMO e LUMO dos complexos de terras raras utilizados na confecção de dispositivos OLED, indicando que estes apresentam características bloqueadoras de elétrons.

Para comprovar a aplicabilidade dos complexos em dispositivos OLED, foram fabricados dispositivos a partir dos complexos de  $[Tb(ACAC)_3(TPPO)_2]$  e  $[Tb(TFACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)_2]$ , os quais apresentaram algumas das transições características do íon  $Tb^{3+}$ :  $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-5}$ , embora haja contribuição da emissão do camada transportadora de buracos (NPB) e/ou do ligante. Os dispositivos OLED confeccionados a partir do complexo  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$  não apresentaram emissão.

Quanto ao comportamento elétrico dos dispositivos, estes apresentam comportamento de acordo com a Lei de Ohm, indicando que a recombinação de cargas não ocorre de forma eficiente nestes dispositivos, resultando em uma curva de comportamento quase linear. Os dispositivos apresentam tensão elevada de funcionamento (acima de 15V), o que também não é desejável em dispositivos OLED.

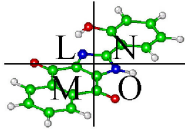
A eletroluminescência dos dispositivos fabricados, bem como o comportamento elétrico podem ser explicados a partir dos níveis de energia HOMO e LUMO dos dispositivos, em que se visualizam um grande “degrau” entre os níveis LUMO do eletrodo de alumínio (4,3eV) e dos complexos (em torno de 0,5eV) ou do  $Alq_3$  (3,1eV), o que dificulta o transporte de elétrons no dispositivo.





## Laboratório de Novos Materiais Orgânicos Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Desta forma, os complexos apresentam potencial na aplicação em OLED, porém os dispositivos podem e necessitam serem otimizados; com a alteração de sua estrutura, escolha de outros compostos transportadores de carga e a inclusão de outras camadas para reduzir a altura dos “degraus” de níveis de energia e assim tornar o transporte de cargas mais eficiente. Podem ser utilizados eletrodos de Ca (2,87eV) ou Mg (3,66eV) que apresentam nível LUMO mais próximo ao dos complexos utilizados neste trabalho. E a funcionalização ou mesmo a troca de ligantes também pode contribuir para a síntese de novos complexos com propriedades transportadoras de carga ainda mais adequadas para a aplicação em OLED.



## 7 Perspectivas

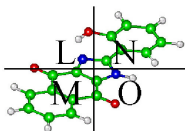
- Preparar novos complexos de terras raras de elevada luminescência na região do visível, principalmente à base de túlio, uma vez que emissores de luz azul ainda representam um desafio na área de *displays*.

- Preparar complexos de terras raras com elevada luminescência na região do IV, os quais também têm aplicação em dispositivos ópticos.

- Preparar novos complexos de terras raras com propriedades transportadoras de carga com o intuito de construir dispositivos *Organic Light Emitting Diodes (OLED)*.

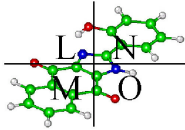
- Preparar novos materiais poliméricos dopados ou copolimerizados com os complexos de terras raras.

- Otimização de dispositivos *OLED* com variação de espessura da camada orgânica, utilização de outros compostos transportadores de carga e desenvolvimento de processos de encapsulamento dos dispositivos.

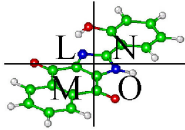


## 8 Referências

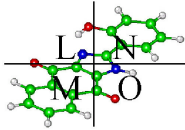
- <sup>1</sup> Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras Raras* Série Tecnologia Mineral n°66 CETEM/CNPq:Rio de Janeiro, 1994.
- <sup>2</sup> Vieira, E. V.; Lins, F. F. *Concentração de Minérios de Terras-Raras: uma revisão* Série Tecnologia Mineral n°73 CETEM/CNPq:Rio de Janeiro, 1997.
- <sup>3</sup> Blasse, G.; Grabmaier, B. C. *Luminescent Materials*, Springer-Verlag:Berlin, 1994.
- <sup>4</sup> Krupa, J. C. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 223.
- <sup>5</sup> Lumb, M. D. *Luminescence Spectroscopy*, Academic Press:New York, 1978.
- <sup>6</sup> Weissman, S. I. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 214.
- <sup>7</sup> Sabbatini, S.; Guardigli, M. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 201.
- <sup>8</sup> Bünzli, J. C. G. *Lanthanide Probes in Life Chemical Earch Sciences*, Elsevier:New York, 1989.
- <sup>9</sup> Yan, B.; Zhang, H.; Wang, S.; Ni, J. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **1998**, *112*, 231.
- <sup>10</sup> Klonkowski, M. A.; Lis, S.; Hnatejko, Z.; Czarnobaj, K.; Pietraszkiewicz, M.; Elbanowski, M. *J. Alloys Compd.* **2000**, *300-301*, 55.
- <sup>11</sup> Sato, S.; Wada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1955.
- <sup>12</sup> Dawson, W. R.; Kropp, J. L.; Windsor, M. W. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2409.
- <sup>13</sup> Zheng, Y.; Liang, Y.; Zhang, H.; Lin, Q.; Chuan, G.; Wang, S. *Mat. Lett.* **2002**, *53*, 52.
- <sup>14</sup> Lis, S.; Elbanowski, M.; Makowska, B.; Hnatejko, Z. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2002**, *150*, 233.
- <sup>15</sup> Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kifu, K.; Nakaya, T. *B. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 2253.
- <sup>16</sup> Uekawa, M.; Miyamoto, Y.; Ikeda, H.; Kifu, K.; Nakaya, T. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 259.
- <sup>17</sup> Silva, F. R. G.; Menezes, J. F. S.; Rocha, G. B.; Alves, S.; Brito, H. F.; Longo, R. L.; Malta, O. L. *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 364.



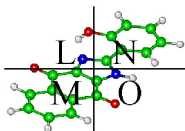
- <sup>18</sup> Brito, H. F.; Malta, O. L.; Souza, L. R.; Menezes, J. F. S.; Carvalho, C. A. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1999**, *247*, 129.
- <sup>19</sup> Brito, H. F.; Malta, O. L.; Carvalho, C. A. A. Menezes, J. F. S.; Souza, L. R.; Ferraz, R. J. *Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 254.
- <sup>20</sup> Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Silva, F. R. G.; Alves, S.; Farias, F. S.; Andrade, A. V. M. *J. Lumin.* **1997**, *75(3)*, 255.
- <sup>21</sup> Brito, H. F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D. *Spectrochim. Acta, Part A* **1999**, *55(12)*, 2403.
- <sup>22</sup> Niyama, E.; Brito, H. F.; Cremona, M.; Teotônio, E. E. S.; Reyes, R.; Brito, G. E. S.; Felinto, M. C. F. C. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 2643.
- <sup>23</sup> Menezes, J. F. S.; *Estudo Fotoluminescente de Trisenoiltrifluoroacetatos de Lantanídeos com Sulfóxidos*, Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo, 1999.
- <sup>24</sup> Silva, C. F. B.; *Eletroluminescência e Fotoluminescência de  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras contendo Ligantes Sulfóxidos e Fosfinóxidos*, Dissertação, IQ-USP, São Paulo, 2000.
- <sup>25</sup> Henish, H. K.; *Electroluminescence*, Pergamon:New York, 1962.
- <sup>26</sup> Rack, P. D.; Naman, A.; Holloway, P. H.; Sun, S. S.; Tuenge, R. T. *MRS Bull.* **1996**, *21(3)*, 49.
- <sup>27</sup> Ono, Y. A.; *Electroluminescent Displays*, World Scientific: Singapore, 1995.
- <sup>28</sup> <http://www.indiana.edu/~hightech/fpd/papers/ELDs.html> (acesso em 15/08/2002).
- <sup>29</sup> Lawrence, E. *Flat Panel Displays and CRT's*, Van Nostrand Reinhold:New York, 1992
- <sup>30</sup> Castellano, J. A. *Handbook of Display Technology*, Academic Press:New York, 1992.
- <sup>31</sup> Vecht, A. J. *Appl. Phys.* **1968**, *1*, 134.
- <sup>32</sup> Inoguchi, T.; Takeda, M.; Kakihara, Y.; Yoshida, M.; *Stable High Luminance Thin Film Electroluminescent Panels*, Winner:New York, 1974
- <sup>33</sup> Takeda, M.; Kanatani, Y.; Kishishita, H.; Uede, H., *Advances in Display Technology III*, Proc. SPIE 386, 1983, 34.
- <sup>34</sup> Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.



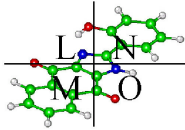
- <sup>35</sup> Kido, J.; Nagai, K.; Ohashi, Y. *Chem. Lett.* **1990**, *4*, 657
- <sup>36</sup> Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L713
- <sup>37</sup> Kido, J.; Nagai, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *30*, 192.
- <sup>38</sup> Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *35*, L394.
- <sup>39</sup> Jüstel, T.; Nikol, H.; Ronda, C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3084
- <sup>40</sup> Kido, J.; Ohtaki, X.; Hongawa, K.; Okuyama, K.; Nagai, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L917.
- <sup>41</sup> Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514.
- <sup>42</sup> Kido, J. *Trends in Polym. Sci.* **1994**, *10*, 350.
- <sup>43</sup> Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Hamada, Y.; Shibata, K.; Kuroki, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 1883
- <sup>44</sup> Shinar, J.; *Organic Light-Emitting Devices*, Springer-Verlag: New York, 2004
- <sup>45</sup> Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donega, C. D.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz, P.A.; Silva, E. F. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 165.
- <sup>46</sup> Edelmann, F. T. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403.
- <sup>47</sup> Spanneberg, A.; Arndt, P.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 832.
- <sup>48</sup> Shi, Y.; Deng, Z.; Xiao, J.; Xu, D.; Chen, Z.; Wang, R.; *J. Lumin.* **2007**, *122-123*, 272.
- <sup>49</sup> Zhang, L.; Li, B.; Yue, S.; Li, M.; Hong, Z.; Li, W. ; *J. Lumin.* **2008**, *128*, 620.
- <sup>50</sup> Yu. T.; Zhao, Y.; Fan, D.; Hong, Z.; Su. W.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, *69*, 654.
- <sup>51</sup> Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *64*, 2285.
- <sup>52</sup> Fowler, R. H.; Nordheim, L.; *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **1928**, *119*, 173.
- <sup>53</sup> Kao, K. C.; Hwang, W.; *Electrical Transport in Solids*, Pergamon: Oxford, 1981.
- <sup>54</sup> Burrows, P. W.; *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 7991.
- <sup>55</sup> Hassan, A. K.; Gould, R. D.; *J. Phys. D* **1989**, *22*, 1162.



- <sup>56</sup> Schein, L. B.; Marrom, D. W.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *87*, 1.
- <sup>57</sup> Lampert, M. A.; Mark, P.; *Current Injection in Solids*, Academic : New York, 1970.
- <sup>58</sup> Lampert, M. A.; *Phys. Rev.* **1956**, *103*, 1648.
- <sup>59</sup> Kim, D. E.; Kim, W. S.; Kim, B. S.; Lee, B. J.; Kwon, W. S.; *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 3637.
- <sup>60</sup> Janietz, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2453.
- <sup>61</sup> Roman, L. S.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 10614.
- <sup>62</sup> Eckhardt, H.; Shacklette, L. W.; Jen, K. Y.; Elsenbaumer, R. L.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1303.
- <sup>63</sup> Moses, R. P.; Wier, P.; Murray, R. W.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1882.
- <sup>64</sup> <http://www.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap10/F10-03-R.jpg> (acessado em 07/02/2004).
- <sup>65</sup> Charles, R. G.; Perroto, A. J. *Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 373.
- <sup>66</sup> Lyle, S. J.; Rahman, M. M. *Talanta*, **1963**, *10*, 1177.
- <sup>67</sup> Werts, M. H. V.; *Luminescent lanthanide complexes – Visible light sensitized red and near-infrared luminescence*, Academisch Proefschrift: Amsterdam.
- <sup>68</sup> Fu, Y. J.; Wong, T. K. S.; Yan, Y. K.; Hu, X.; *J. Alloy Compd.* **2003**, *358*, 235.
- <sup>69</sup> Oyamada, T.; Kawamura, Y.; Koyama, T.; Sasabe, H.; Adachi, C.; *Adv. Matter.* **2004**, *16*, 1082.
- <sup>70</sup> Ye, C. H.; Sun, H. L.; Wang, X. Y.; Li, J. R.; Nie, D. B.; Fu, W. F.; Gao, S.; *J. Sol. State Chem.* **2004**, *177*, 3735.
- <sup>71</sup> Vaimckis, T. C. *Thermochim. Acta*, **1992**, *206*, 219.
- <sup>72</sup> Holtzclaw, H. F.; Collman, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 3318.
- <sup>73</sup> Zu-Qiang, B.; Ke-Zhi, W.; Lin-Pei, J. *Polyhedron* **2002**, *21*, 313.
- <sup>74</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* Wiley Interscience:New York, 1997.

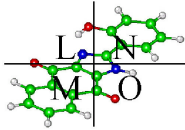


- <sup>75</sup> Sudhindra, M. N. *J. Indian, Chem. Soc.* **1977**, *59*, 99.
- <sup>76</sup> Calligaris, M.; Carugo, O. *Coord Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83.
- <sup>77</sup> Crosby, G. A.; Whan, R. E. *J. Mol. Spectrosc.* **1962**, *8*, 315.
- <sup>78</sup> Brito, H. F.; Malta, O. L.; Felinto, M. C. F. C.; Teotônio, E. E. S.; Menezes, J. F. S.; Silva, C. F. B.; Tomiyama, C. S.; Carvalho, C. A. A. *J. Alloy Compd.* **2002**, *344(1-2)*, 293.
- <sup>79</sup> Qizhuang, H.; Jing, Y.; Hui, M.; Hexing, L. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 317.
- <sup>80</sup> Ryba-Romanowski, W.; Golab, S.; Dominiak-Dzik, G.; Zelechower, M.; Gabrys-Pisarka, J. *J. Alloys Compd.* **2001**, *325*, 215.
- <sup>81</sup> Miura, M.; Ishikawa, T.; Sasaki, T.; Oka, T.; Ohata, H.; Matsumoto, H.; Nakano, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L46.
- <sup>82</sup> Biju, S.; Ambili, D. B.; Reddy, M. L. P.; Kariuki, B. M. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10651.
- <sup>83</sup> Bril, A.; Veenis, A. W. *J. Res. Nat. Bureau Stand.* **1976**, *80A*, 401.
- <sup>84</sup> Bril, A.; Veenis, A. W. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 396.
- <sup>85</sup> Bril, A.; Veenis, A. W. *Philips J. Res.* **1978**, *33*, 124.
- <sup>86</sup> Bril, A.; *Absolute efficiencies of phosphors with ultraviolet and cathode-ray excitation in: Luminescence of Organic and Inorganic Materials*, Kallman & Spruch, 1962.
- <sup>87</sup> Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111.
- <sup>88</sup> Georges, J. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *317*, 343.
- <sup>89</sup> Choppin, G. R.; Peterman, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *174*, 283.
- <sup>90</sup> Buoro-Core, G. F.; Li, H.; Marciniak, B. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *99*, 55.
- <sup>91</sup> Kido, J.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **2002**, *102(6)*, 2357.
- <sup>92</sup> Kido, J.; Hayase, H.; Hongawsa, K.; Nagai, K.; Okuyama, K.; *J. Appl. Phys. Lett.* **1994**, *65*, 2124.
- <sup>93</sup> Naka, S.; Tamekawa, M.; Terashita, T.; Okada, H.; Anada, H.; Onnagawa, H.; *Synth. Met.* **1997**, *91*, 129.
- <sup>94</sup> Kido, J.; Nagai, K.; *J. Alloys Compd.* **1993**, *192*, 30.



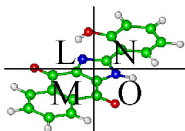
- 
- <sup>95</sup> Ono, Y.A.; *Electroluminescent Displays*, World Scientific:Singapore, 1995. Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L394. Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik, I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1841.
- <sup>96</sup> Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik, I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1841.
- <sup>97</sup> Edwards, A.; Chu, T. Y.; Claude, C.; Sokolik, I.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; *Synth. Met.* **1997**, *84*, 433.
- <sup>98</sup> Dirr, S.; Böhler, A.; Wiese, S.; Johannes, H. H.; Kowaksky, W.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 1457.
- <sup>99</sup> Adachi, C.; Tokito, S.; Tsutsui, T.; Saito, S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *27*, L713.
- <sup>100</sup> Kido, J.; Ikeda, W.; Kimura, M.; Nagai, K.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, L394.
- <sup>101</sup> Edwards, A.; Claude, C.; Sokolik, I.; Chu, T. Y.; Okamoto, Y.; Dorsinville, R.; *J. Appl. Phys.* **1997**, *82*, 1841.
- <sup>102</sup> Hamada, Y.; Sano, T.; Fujita, M.; Fujii, T.; Nishio, Y.; Shibata, K. ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, L514.
- <sup>103</sup> Cao, H.; Gao, X.; Huang, C. H. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 443.
- <sup>104</sup> Okada, K.; Wang, Y. F.; Nakaya, T.; *Synth Met.* **1998**, *97*, 113.
- <sup>105</sup> Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 8049.
- <sup>106</sup> McKlevey, J. P.; *Solid State and Semiconductor Physics*, Harper & Row: New York, 1966.
- <sup>107</sup> Liang, C.; Li, W.; Hong, X.; Liu, L.; Peng, J.; Liu, L.; Lu, Z.; Xie, M.; Liu, Z.; Yu, J.; Zhao, D.; *Synth. Met.* **1997**, *91*, 151.
- <sup>108</sup> Yakovlev, Y. O.; Zolin, V. F.; *Synth. Met.* **1997**, *91*, 205.
- <sup>109</sup> Wang, K. Z.; Li, L. J.; Liu, W. M.; Xue, Z. Q.; Huang, C. H.; Lin, J. H.; *Mat. Research Bull.* **1996**, *31*, 993.
- <sup>110</sup> Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S.; *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 531.
- <sup>111</sup> Kim, D. E.; Kim, W. S.; Lee, B. J.; Kwon, Y. S.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, 2749.





<sup>112</sup> Kim, D. E. ; Kim, W. S.; Kim, B. S.; Lee, B. J.; Kwon, Y. S.; *Colloids Surf.; A* **2008**, 313-314, 320.

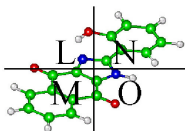
<sup>113</sup> Jang, Y. K.; Kim, D. E.; Kim, W. S.; Kwon, O. K.; Lee, B. J.; Kwon, Y. S.; *Colloids Surf., A* **2006**, 284-285, 331.



## 9 Anexos

Tabela 9-1 Massas molares dos ligantes, óxidos de terras raras, cloretos e complexos.

Nome	Fórmula	PM
HDBM	$C_{15}H_{12}O_2$	224,2586
HTTA	$C_8H_5F_3O_2S$	222,187
HACAC	$C_5H_8O_2$	100,117
HTFACAC	$C_5H_5O_2F_3$	154,0873
PTSO	$C_{14}H_{14}SO$	230,3307
TPPO	$C_{18}H_{15}PO$	278,2899
Phen	$C_{12}H_8N_2$	180,2086
Óxido de Európio	$Eu_2O_3$	351,9182
Óxido de Gadolínio	$Gd_2O_3$	362,5042
Óxido de Térbio	$Tb_4O_7$	747,6974
Óxido de Túlio	$Tm_2O_3$	385,8666
Óxido de Neodímio	$Nd_2O_3$	336,4842
Cloreto de Európio	$[EuCl_3 \cdot 6H_2O]$	366,4102
Cloreto de Gadolínio	$[GdCl_3 \cdot 6H_2O]$	371,7032
Cloreto de Térbio	$[TbCl_3 \cdot 6H_2O]$	373,3756
Cloreto de Túlio	$[TmCl_3 \cdot 7H_2O]$	401,3996
Cloreto de Neodímio	$[NdCl_3 \cdot 6H_2O]$	358,6932
$[Tb(ACAC)_3(H_2O)_3]$	$[Tb(C_5H_7O_2)_3(H_2O)_3]$	510,2983
$[Tb(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)]$	$[Tb(C_5H_7O_2)_3(C_{14}H_{14}SO)_2(H_2O)]$	934,9293
$[Tb(ACAC)_3(TPPO)_2]$	$[Tb(C_5H_7O_2)_3(C_{18}H_{15}PO)_2]$	1012,8325
$[Tb(TFACAC)_3(H_2O)_4]$	$[Tb(C_5H_4O_2F_3)_3(H_2O)_4]$	690,2244
$[Tb(TFACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)_2]$	$[Tb(C_5H_4O_2F_3)_3(C_{14}H_{14}SO)_2(H_2O)_2]$	1114,8554



Continuação da Tabela 9-1

Nome	Fórmula	PM
[Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ]	[Tb(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> PO) <sub>2</sub> ]	1174,7434
[Tb(TFACAC) <sub>3</sub> (Phen)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Tb(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	834,4026
[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	520,3071
[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> SO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	944,9381
[Tm(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ]	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> PO) <sub>2</sub> ]	1022,8413
[Tm(ACAC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	806,3656
[Tm(ACAC) <sub>2</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> SO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1727,6884
[Tm(ACAC) <sub>2</sub> (TPPO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> PO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1919,5252
[Tm(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ]	[Tm(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> ]	754,2788
[Gd(ACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	[Gd(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	508,6259
[Gd(ACAC) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Gd(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> SO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	951,2721
[Gd(ACAC) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	[Gd(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> PO) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)]	1029,1753
[Gd(TFACAC) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ]	[Gd(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ]	634,5064
[Nd(DBM) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ]	[Nd(C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>1</sub> ]	832,0103
[Nd(DBM) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> ]	[Nd(C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> SO) <sub>2</sub> ]	1274,6565
[Nd(TTA) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	[Nd(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	843,8107
[Nd(TTA) <sub>3</sub> (PTSO) <sub>2</sub> ]	[Nd(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S) <sub>3</sub> (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> SO) <sub>2</sub> ]	1268,4417
[Eu(DBM) <sub>2</sub> (TTA)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	[Eu(C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]	873,6861

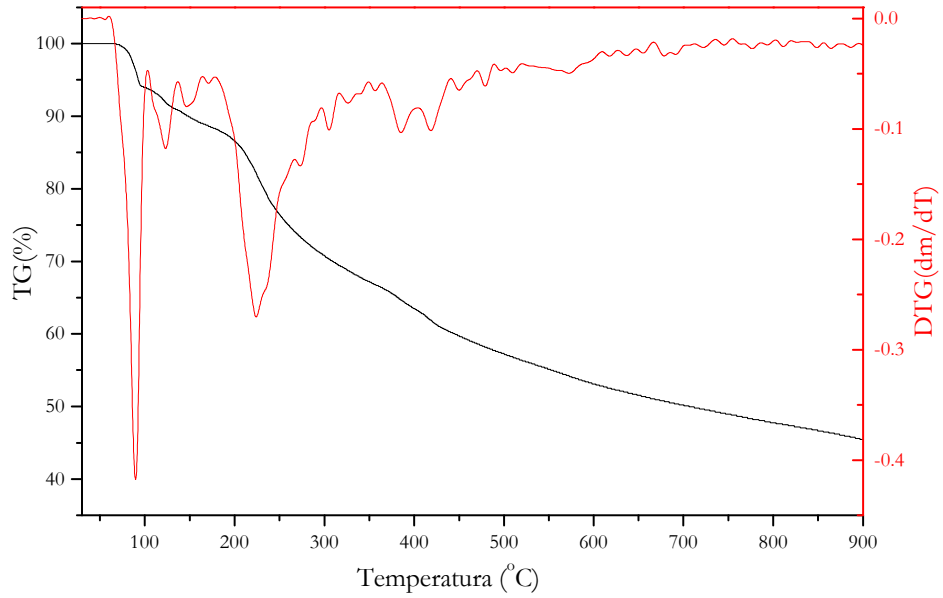
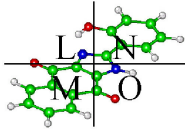


Figura 9-1 Curvas TG-DTG do complexo  $[Tm(ACAC)_3(H_2O)_3]$ .

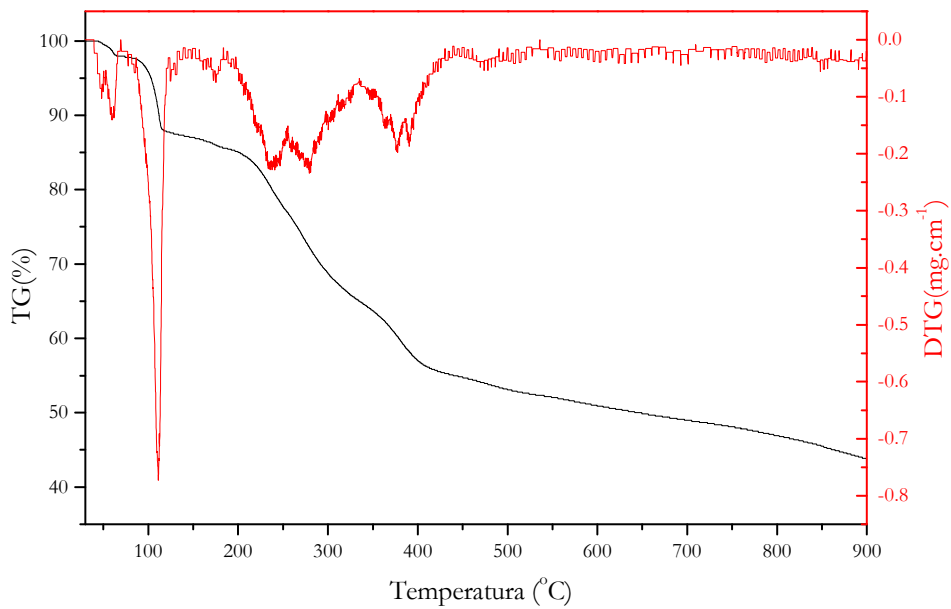


Figura 9-2 Curvas TG-DTG do complexo  $[Gd(ACAC)_3(H_2O)_3]$ .

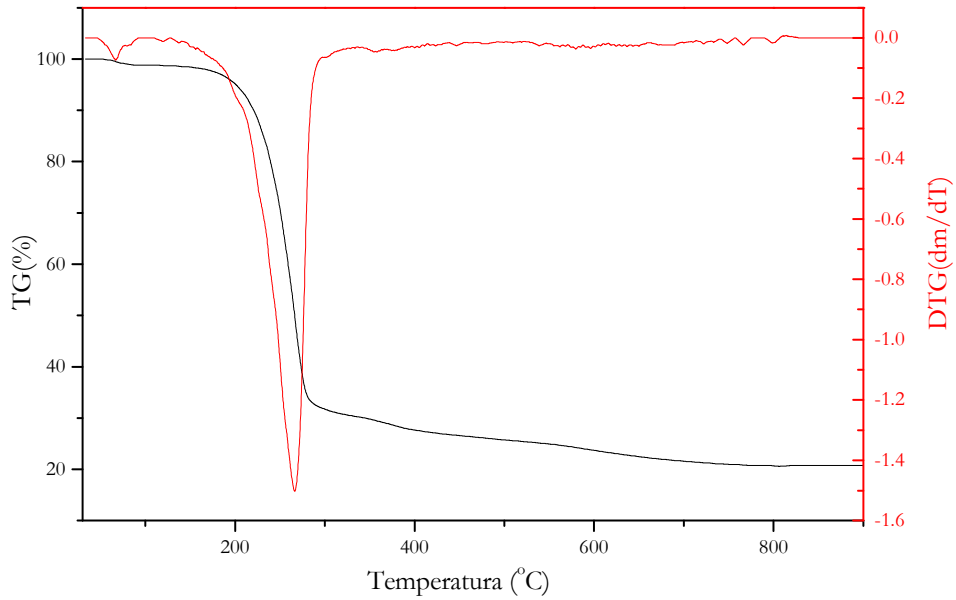
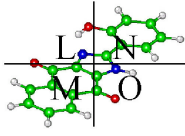


Figura 9-3 Curvas TG-DTG do complexo  $[Tm(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)]$ .

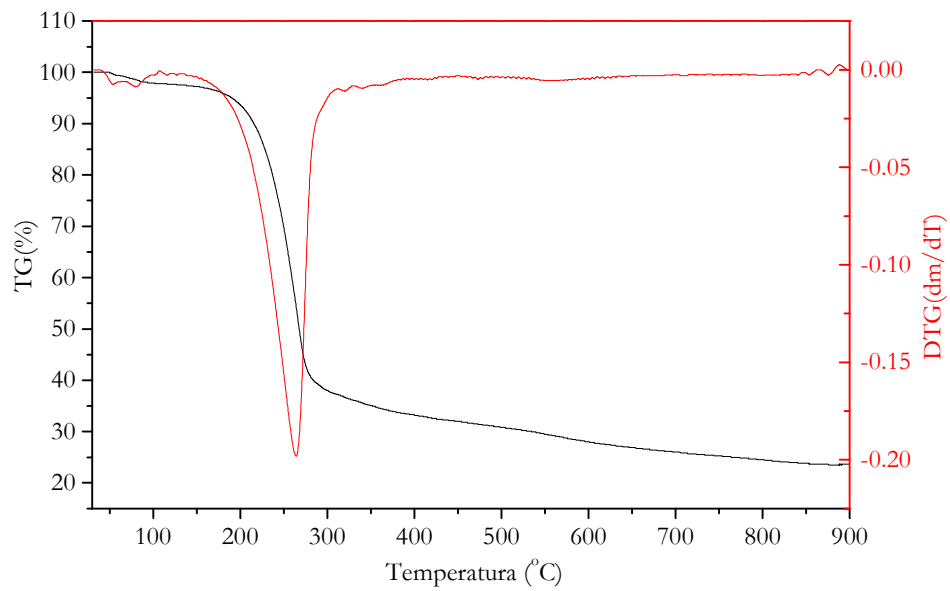


Figura 9-4 Curvas TG-DTG do complexo  $[Gd(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)_2]$ .

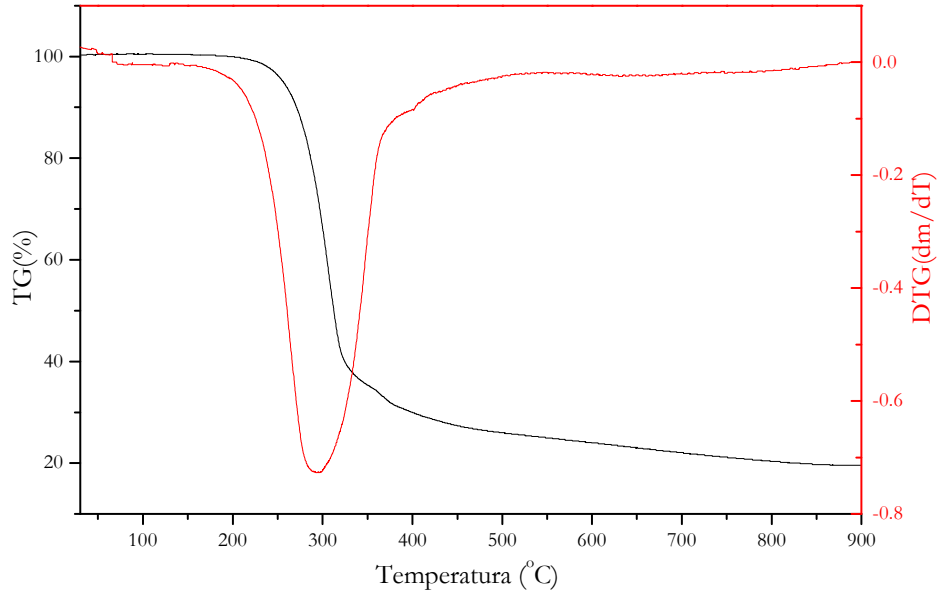
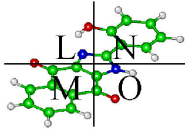


Figura 9-5 Curvas TG-DTG do complexo  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$ .

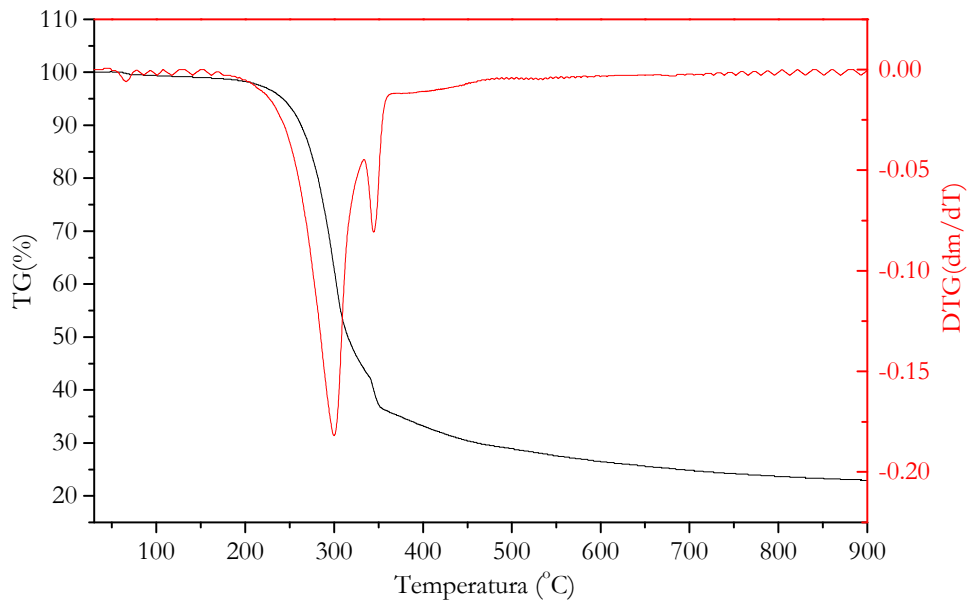


Figura 9-6 Curvas TG-DTG do complexo  $[Gd(ACAC)_3(TPPO)_2(H_2O)]$ .

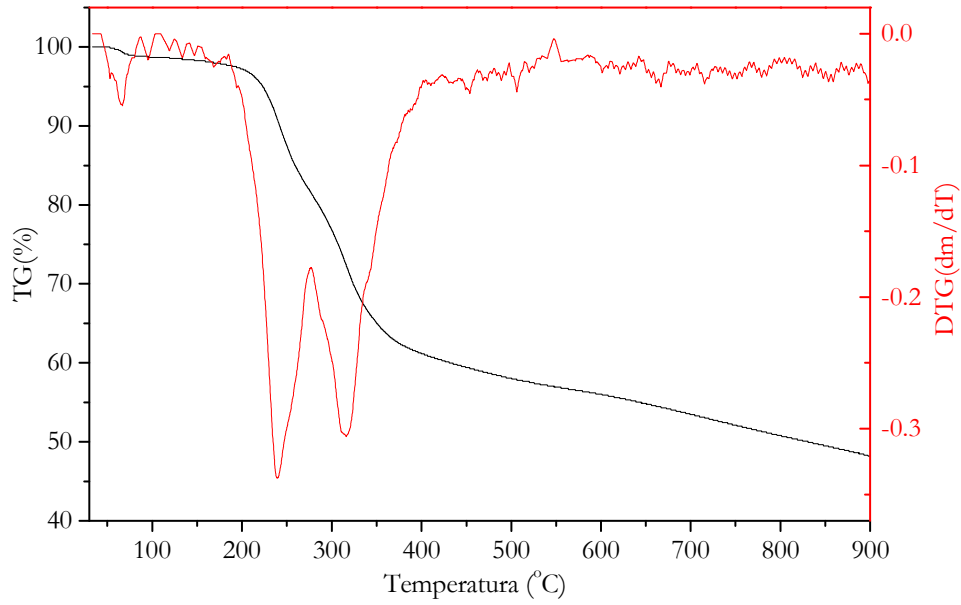
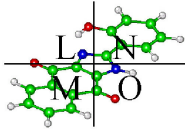


Figura 9-7 Curvas TG-DTG do complexo  $[Tm(TFACAC)_3(H_2O)_7]$ .

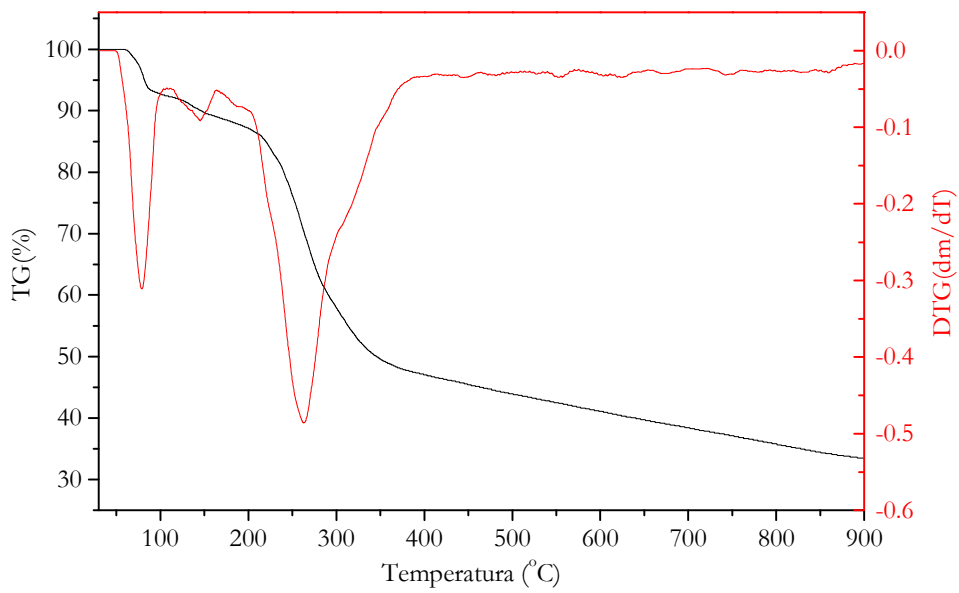


Figura 9-8 Curvas TG-DTG do complexo  $[Gd(TFACAC)_3(H_2O)]$ .

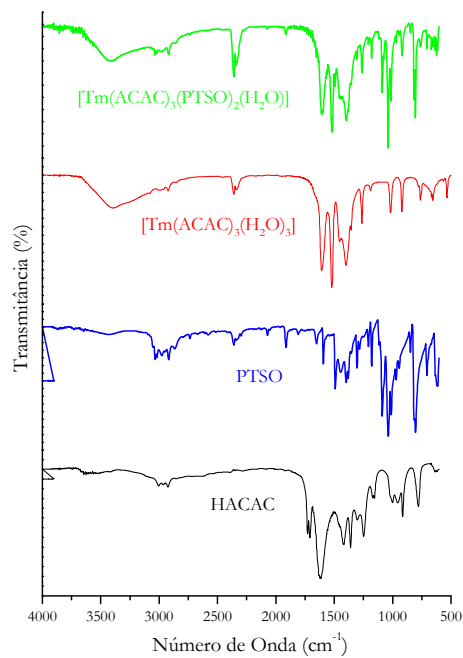
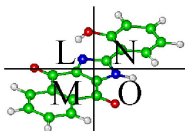


Figura 9-9 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO,  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .

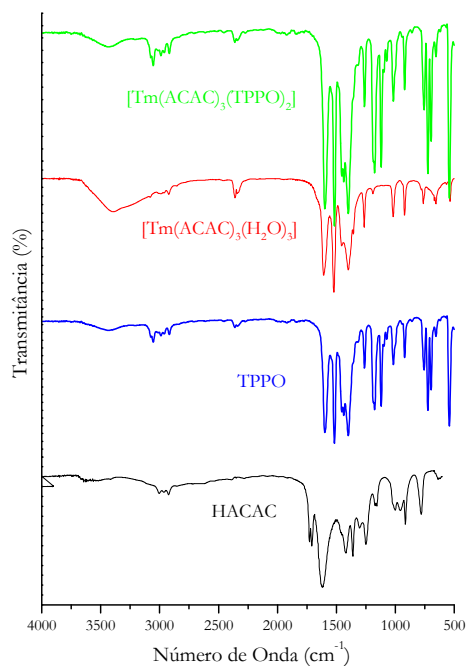


Figura 9-10 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO,  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .



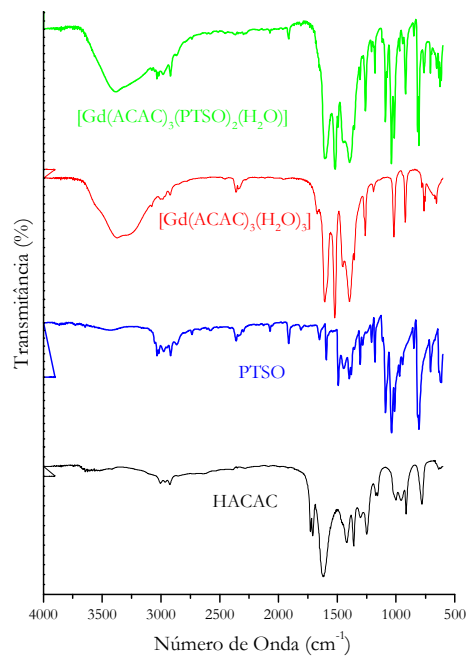
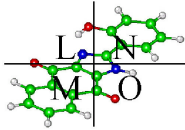


Figura 9-11 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, PTSO,  $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e  $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

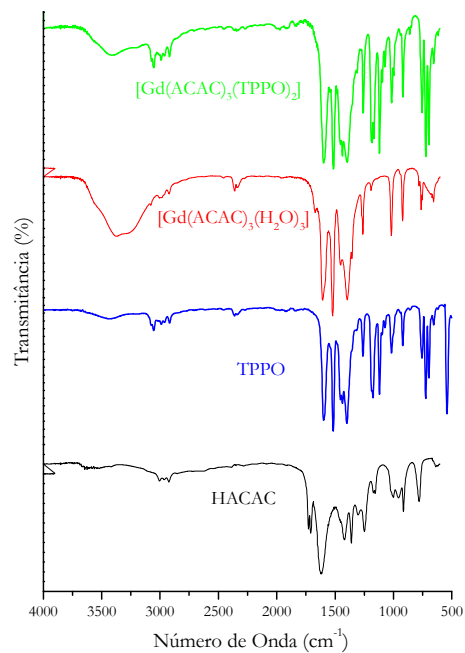


Figura 9-12 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: ACAC, TPPO,  $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  e  $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$ .

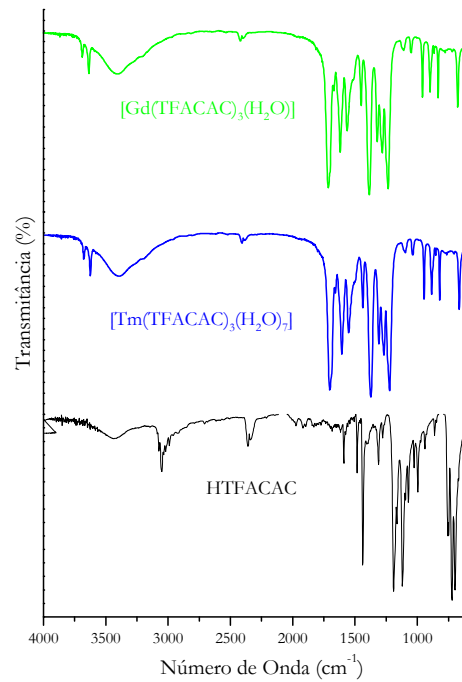
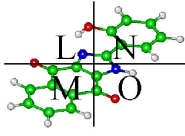


Figura 9-13 Espectros de absorção na região do IV (KBr) dos compostos: TFACAC,  $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_7]$  e  $[\text{Gd}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ .

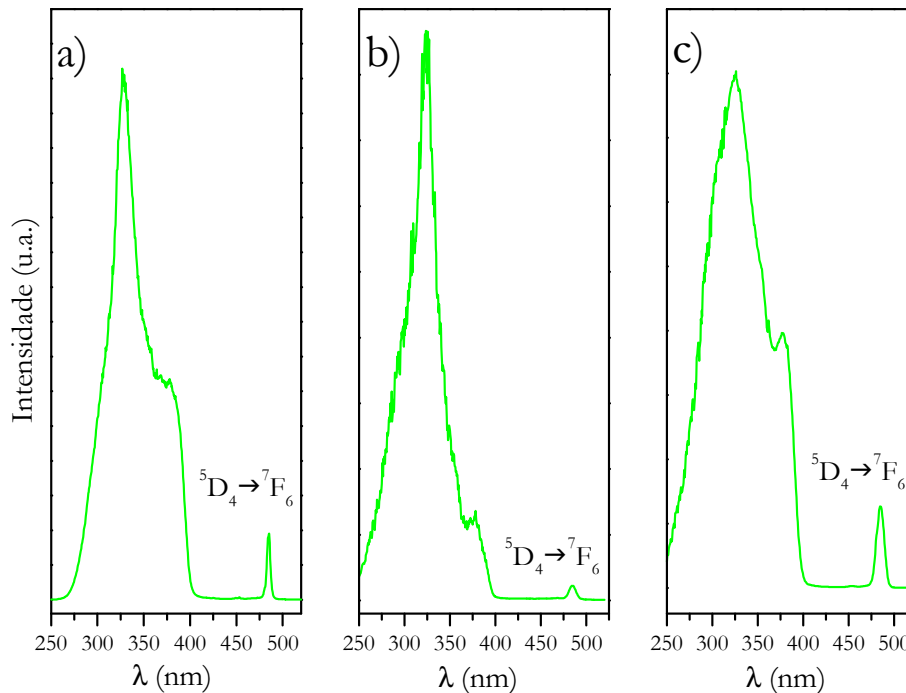


Figura 9-14 Espectros de excitação de: a)  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ , b)  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$  e c)  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$  -  $\lambda_m = 544\text{nm}$ , obtidos a 77K em estado sólido.

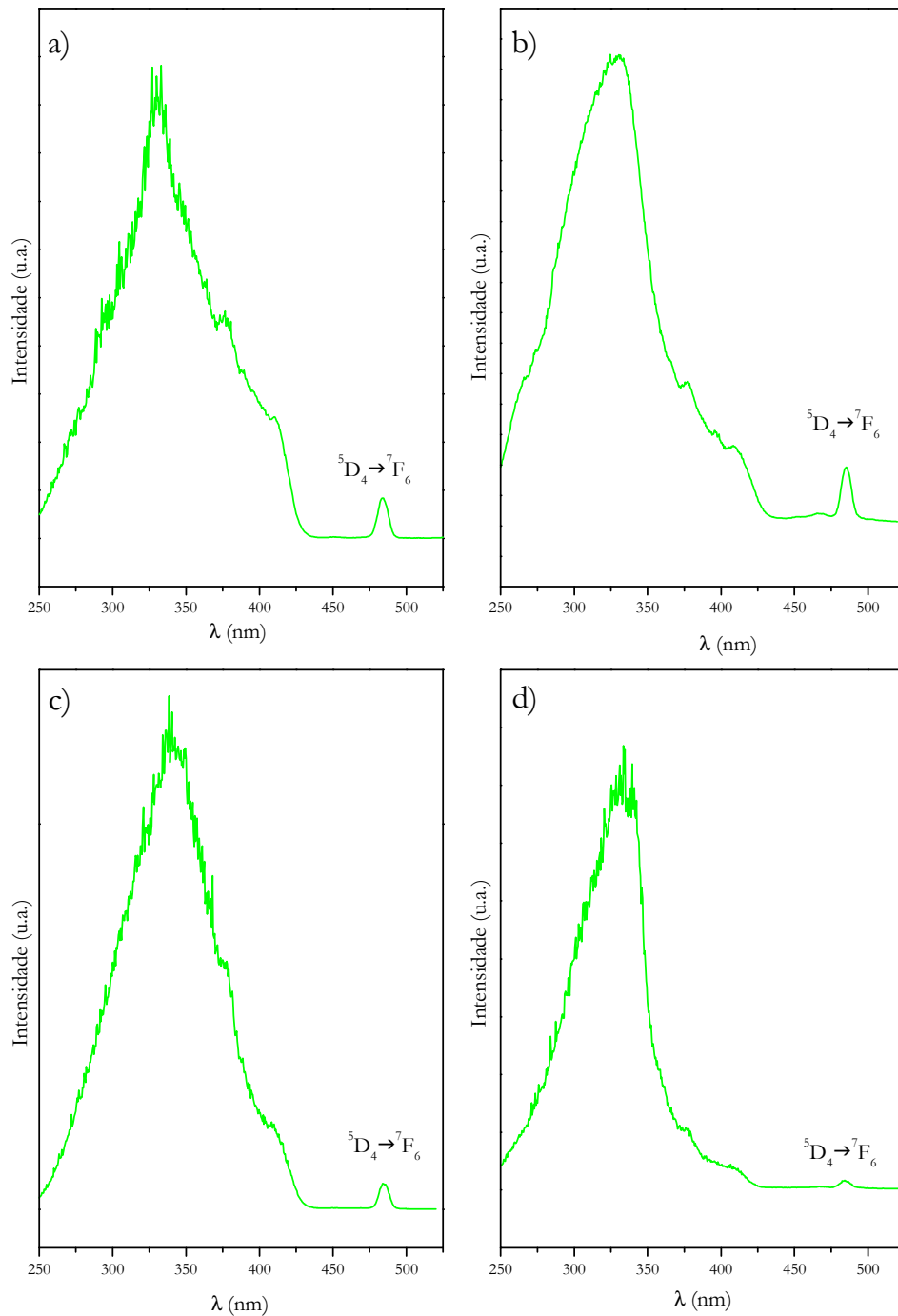
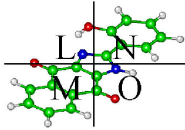


Figura 9-15 Espectros de excitação de: a) [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], b) [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(TPPO)<sub>2</sub>], c) [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(PTSO)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] e d) [Tb(TFACAC)<sub>3</sub>(Phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] -  $\lambda_m = 544\text{nm}$ , obtidos a 77K em estado sólido.

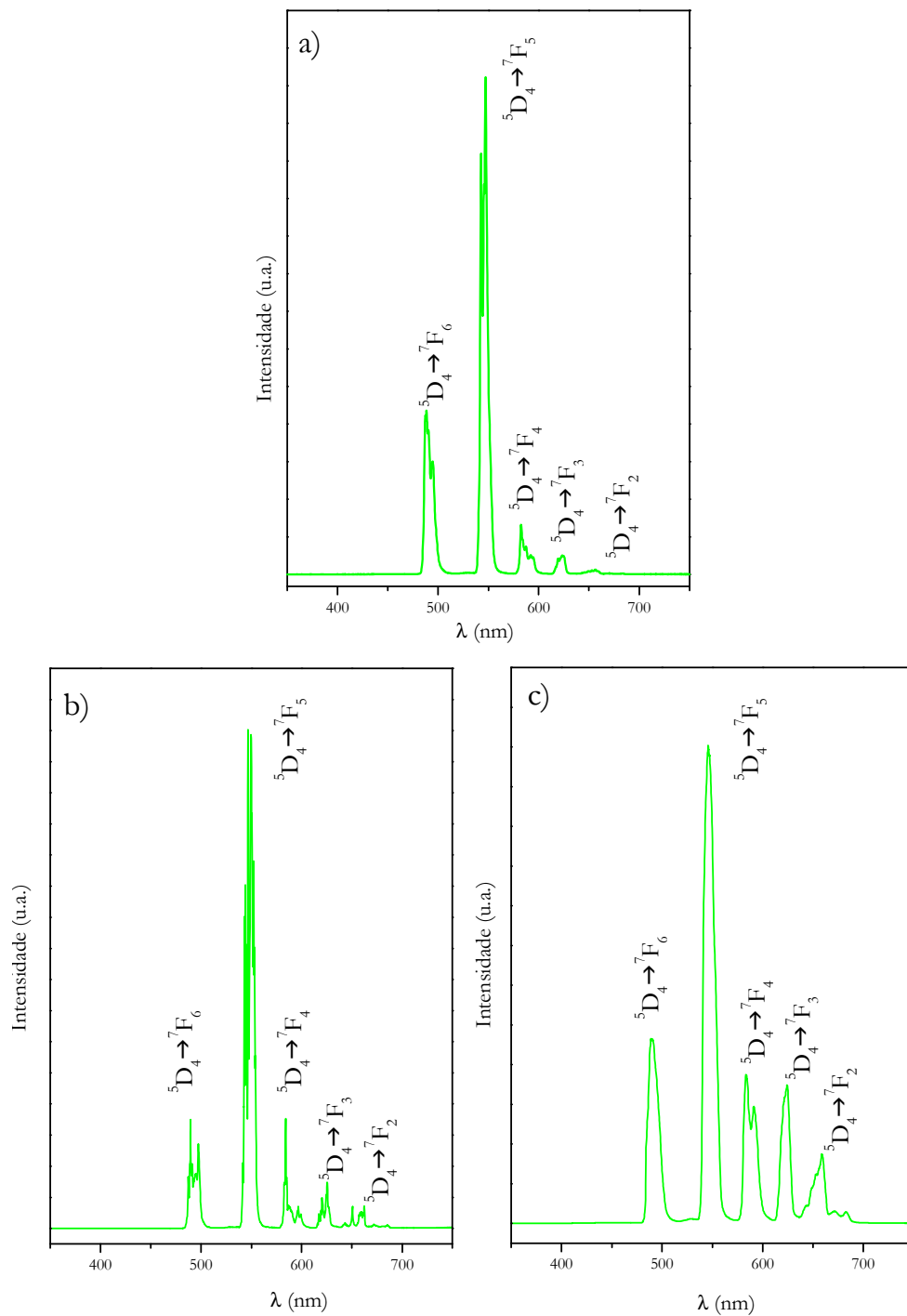
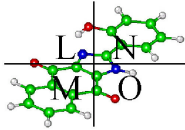


Figura 9-16 Espectros de emissão de: a)  $[Tb(ACAC)_3(H_2O)_2]$   $\lambda_x=334nm$ , b)  $[Tb(ACAC)_3(TPPO)_2]$   $\lambda_x=329nm$  e c)  $[Tb(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)]$   $\lambda_x=334nm$ , obtidos a 77K em estado sólido.

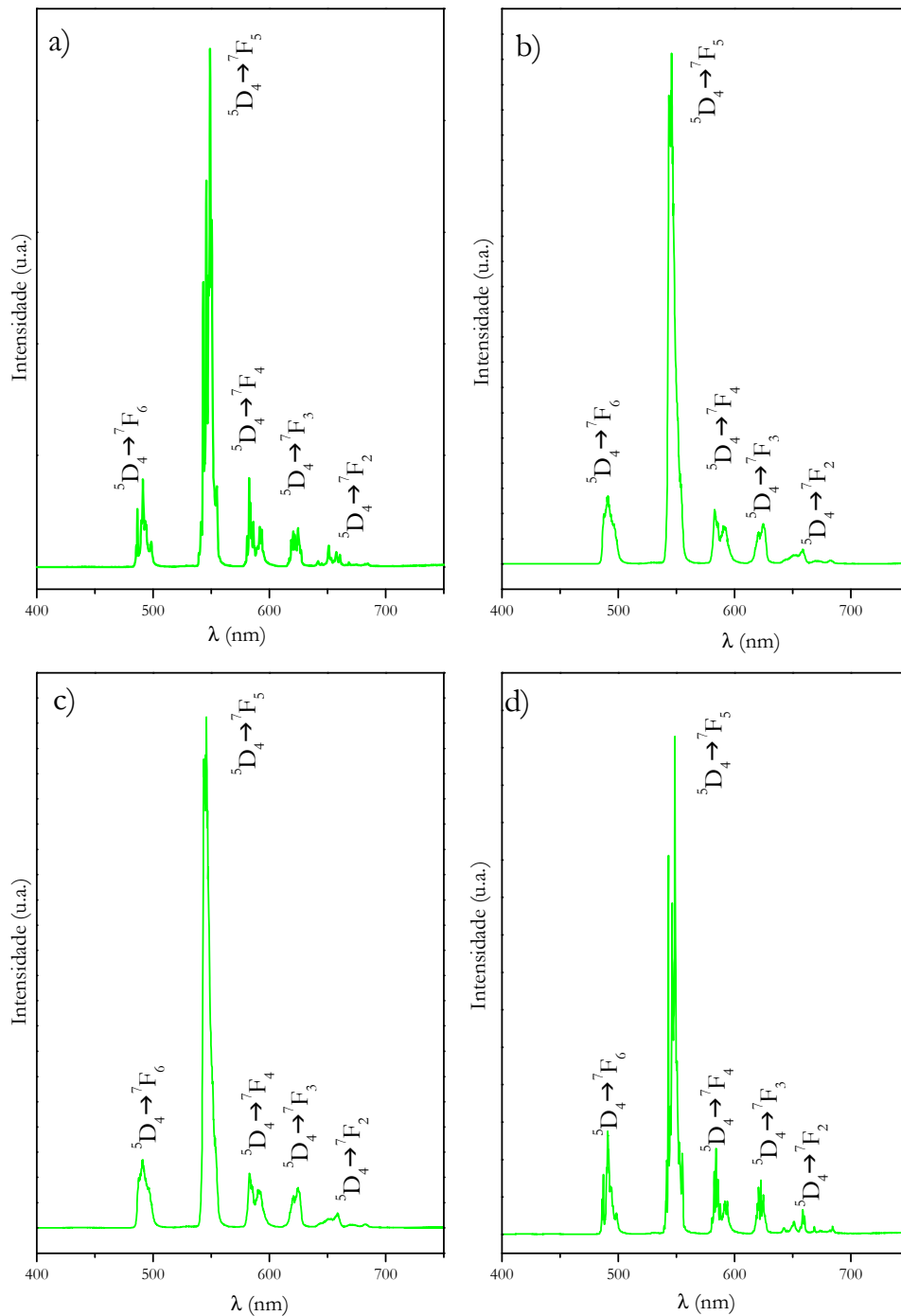
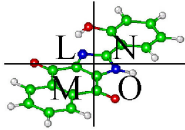


Figura 9-17 Espectros de emissão de: a)  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$   $\lambda_x=336\text{nm}$ , b)  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$   $\lambda_x=334,5\text{nm}$ , c)  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$   $\lambda_x=332\text{nm}$ , e d)  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$   $\lambda_x=342,5\text{nm}$ , obtidos a 77K em estado sólido.

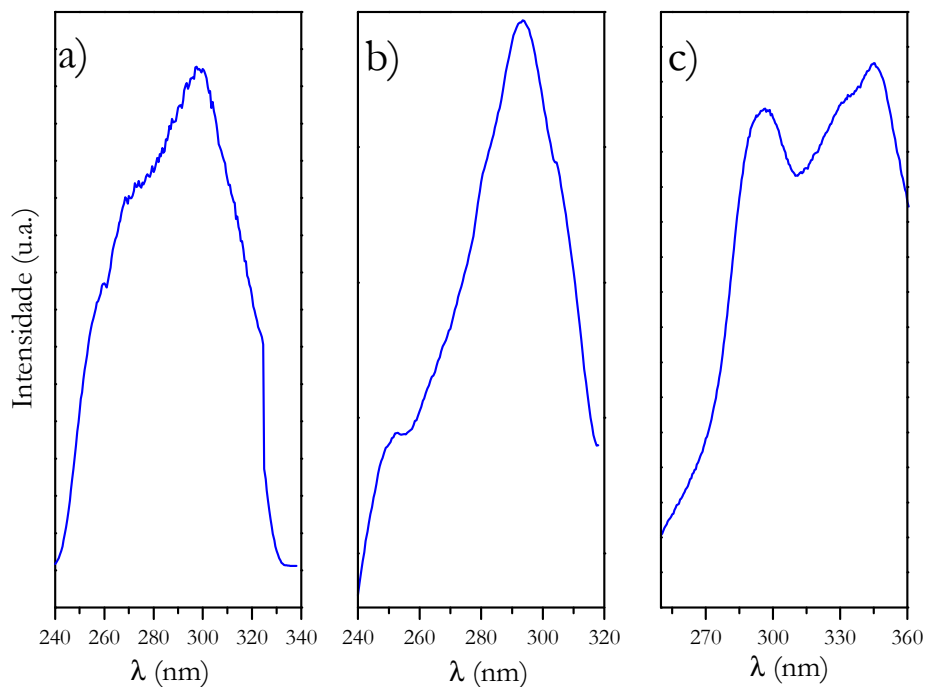
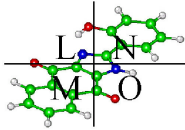


Figura 9-18 Espectros de excitação de: a)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , b)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{TPPO})_2]$  e c)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , obtidos a 298K –  $\lambda_m=450\text{nm}$  em estado sólido.

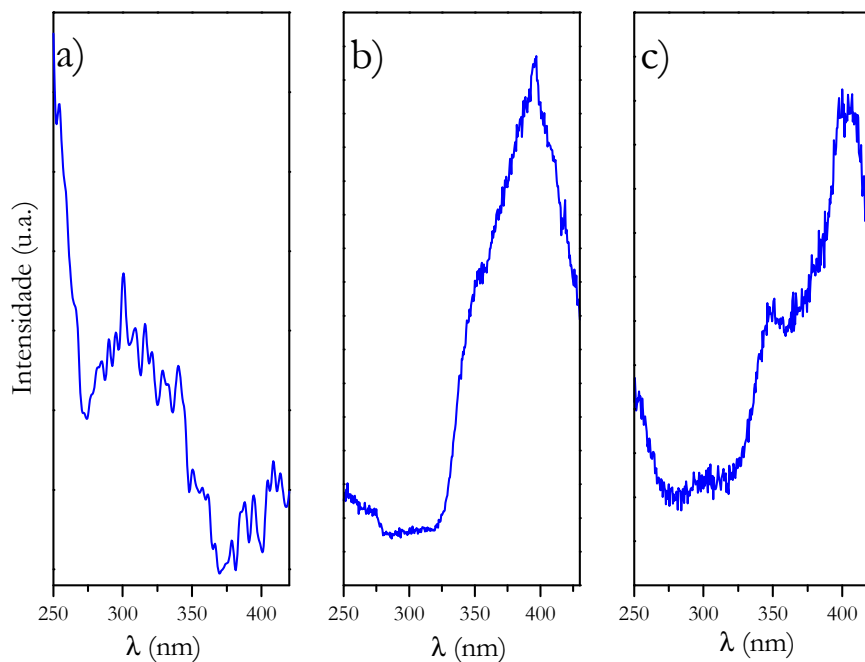


Figura 9-19 Espectros de excitação de: a)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ , b)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  e c)  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ , obtidos a 298K –  $\lambda_m=450\text{nm}$  em estado sólido.

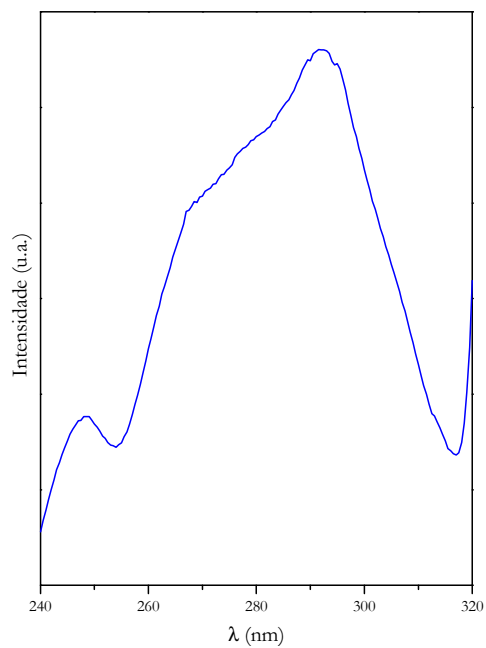
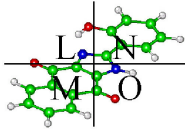


Figura 9-20 Espectros de excitação de  $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_7]$  –  $\lambda_m=450\text{nm}$ , obtidos a 298K em estado sólido.

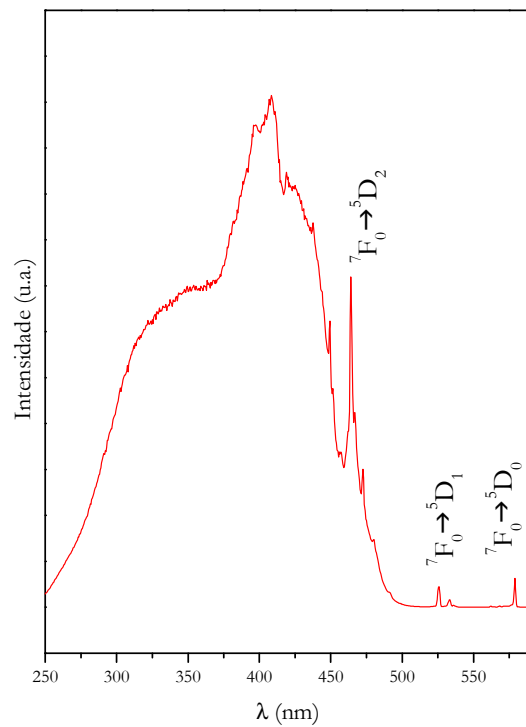


Figura 9-21 Espectro de excitação de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{TTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$   $\lambda_m=611\text{nm}$ , obtidos a 77K em estado sólido.

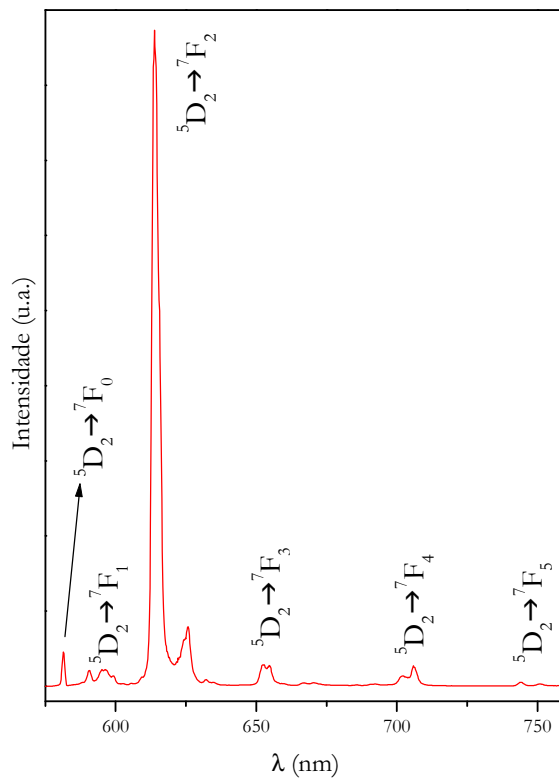
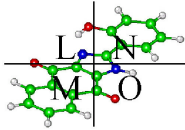


Figura 9-22 Espectro de emissão de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\Gamma\text{TA})(\text{H}_2\text{O})_3]$   $\lambda_x=394\text{nm}$ , obtidos a 77K em estado sólido

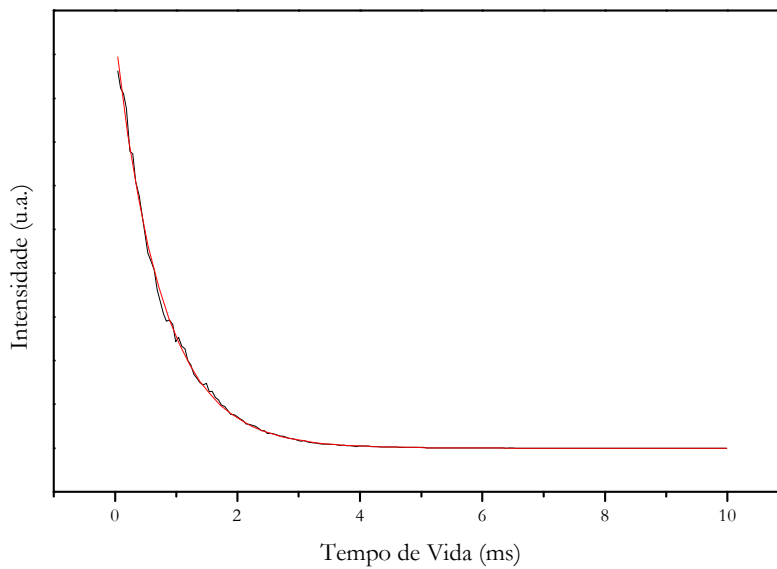


Figura 9-23 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  –  $\lambda_x=548,4\text{nm}$  e  $\lambda_m=326\text{nm}$ .



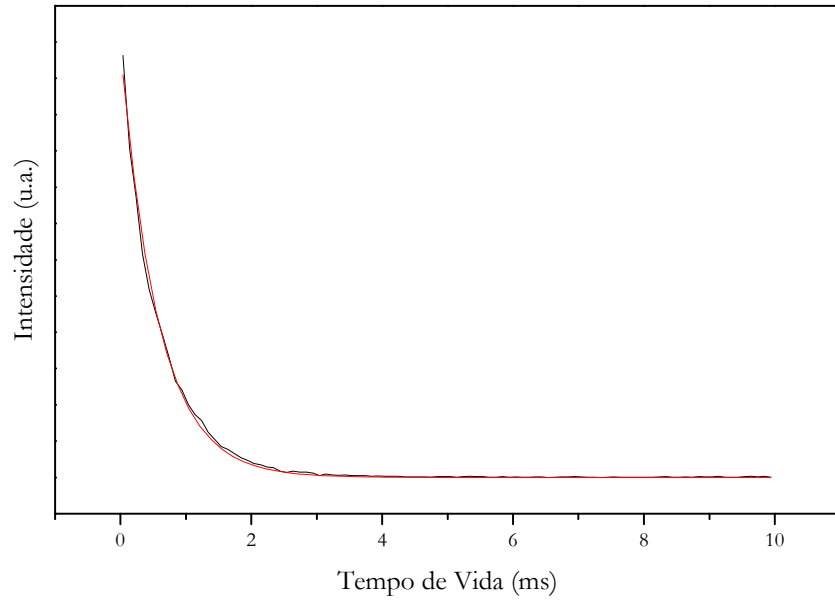
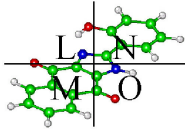


Figura 9-24 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{ACAC})_3(\text{IPPO})_2]$  –  $\lambda_x=549,8\text{nm}$  e  $\lambda_m=329\text{nm}$ .

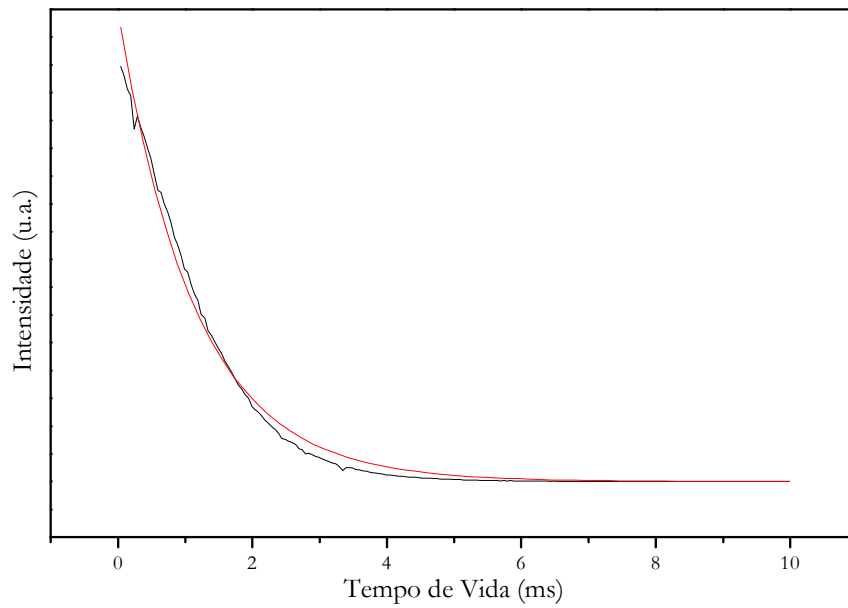


Figura 9-25 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$  –  $\lambda_x=549\text{nm}$  e  $\lambda_m=333\text{nm}$ .

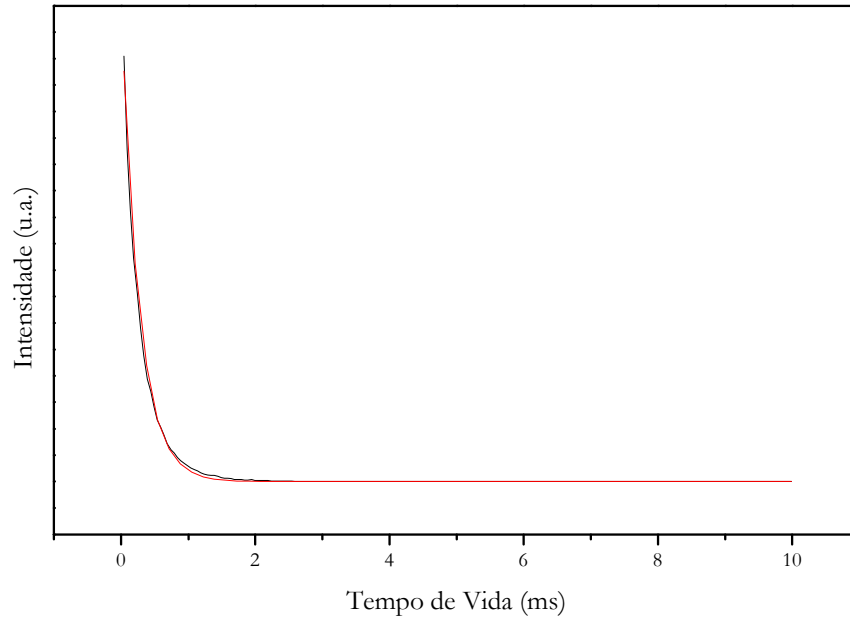
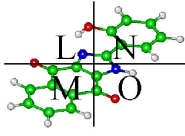


Figura 9-26 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  –  $\lambda_x=545,4\text{nm}$  e  $\lambda_m=332\text{nm}$ .

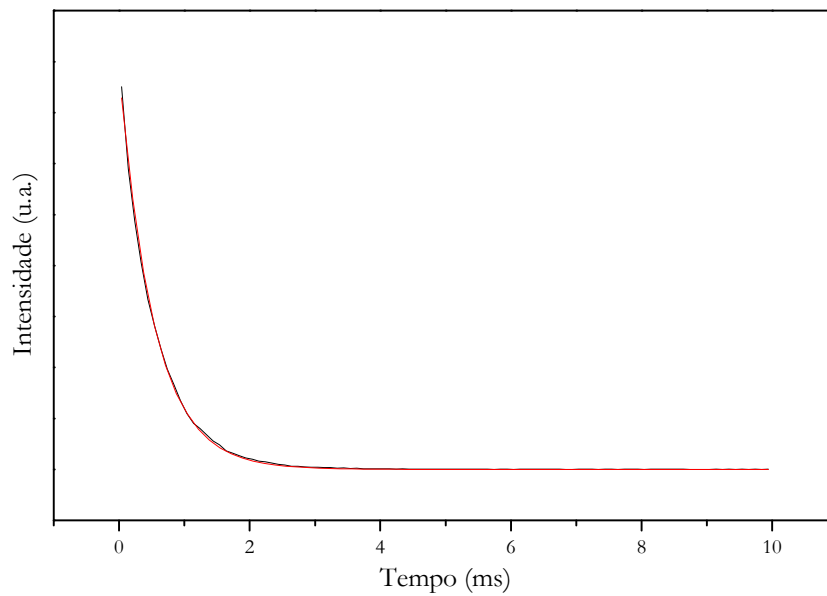


Figura 9-27 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{TPPO})_2]$  –  $\lambda_x=545\text{nm}$  e  $\lambda_m=329,5\text{nm}$ .

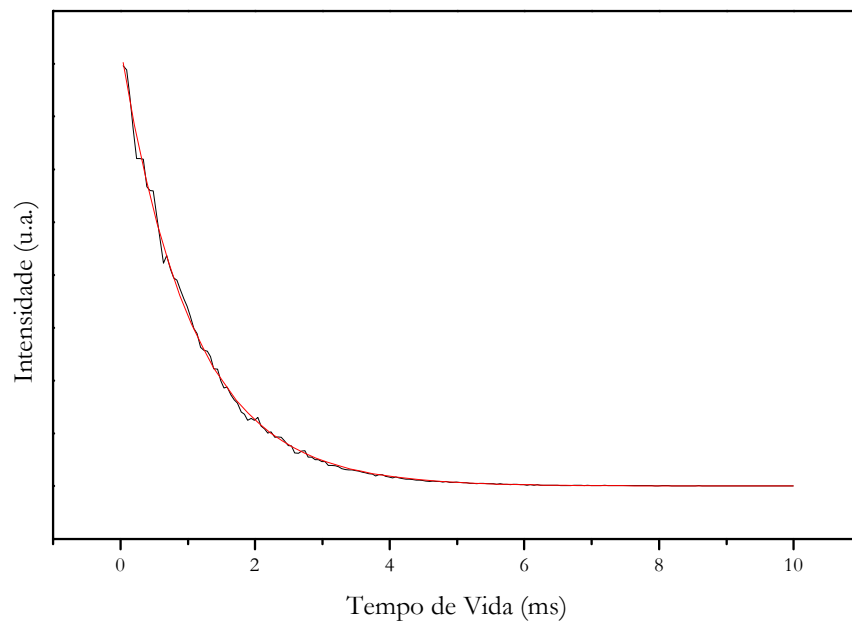
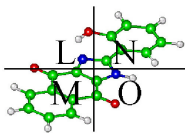


Figura 9-28 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tb}(\text{TFACAC})_3(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  –  $\lambda_x=548,8\text{nm}$  e  $\lambda_m=333,5\text{nm}$ .

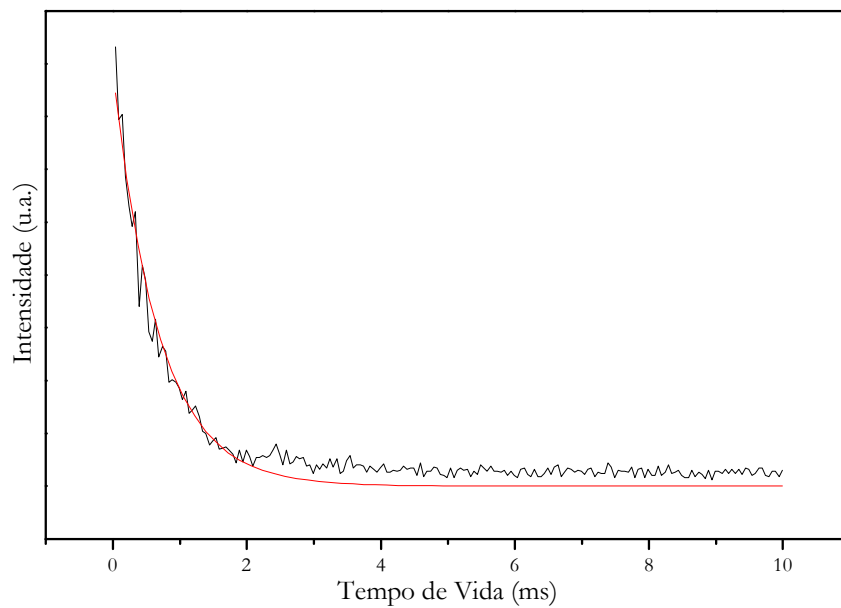


Figura 9-29 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  –  $\lambda_x=450\text{nm}$  e  $\lambda_m=295\text{nm}$ .

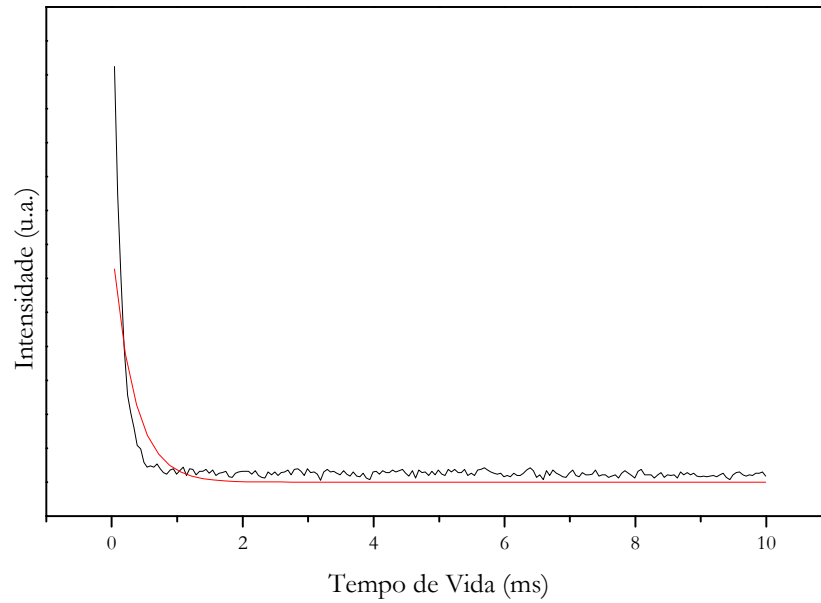
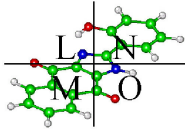


Figura 9-30 Curva de decaimento luminescente de  $[Tm(ACAC)_3(PTSO)_2(H_2O)]$  –  $\lambda_x=450nm$  e  $\lambda_m=295nm$ .

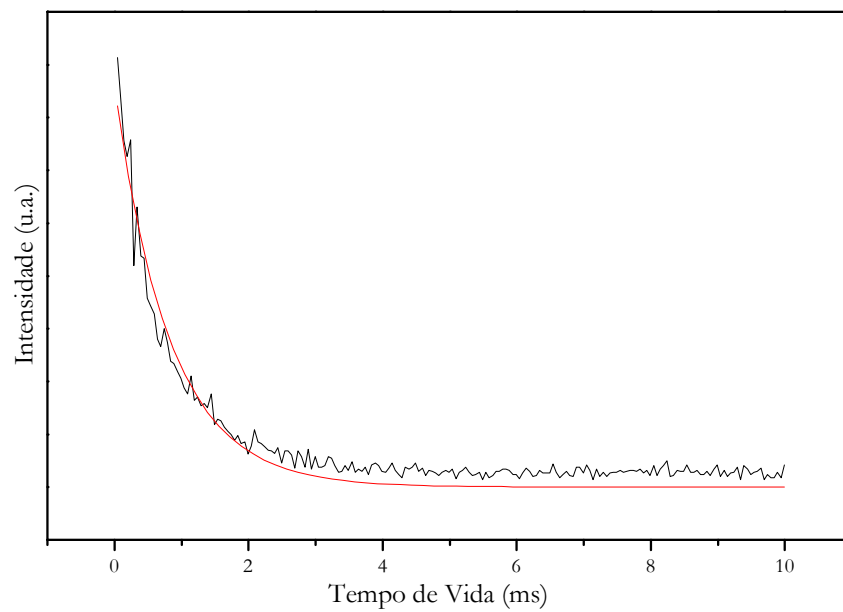


Figura 9-31 Curva de decaimento luminescente de  $[Tm(ACAC)_3(TPPO)_2]$  –  $\lambda_x=450nm$  e  $\lambda_m=295nm$ .

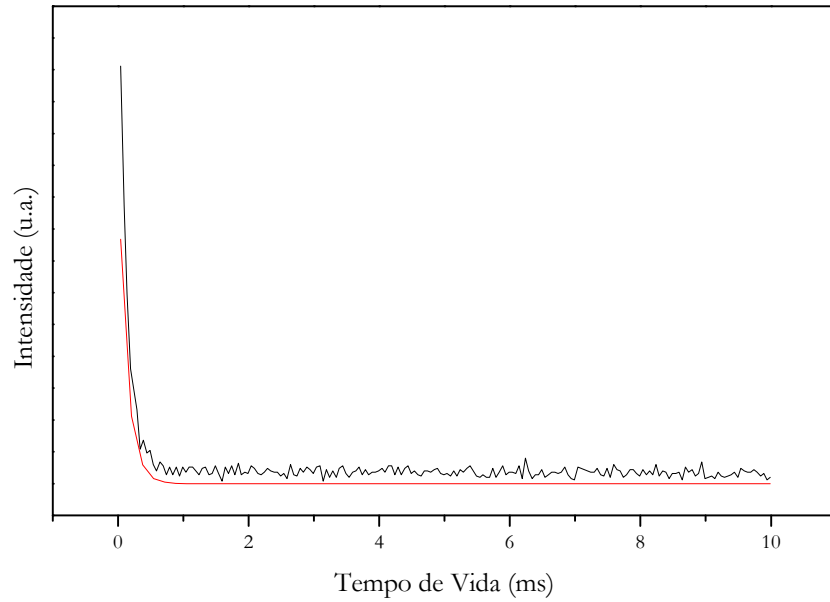
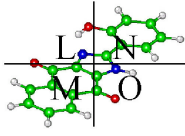


Figura 9-32 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  -  $\lambda_x=450\text{nm}$  e  $\lambda_m=295\text{nm}$ .

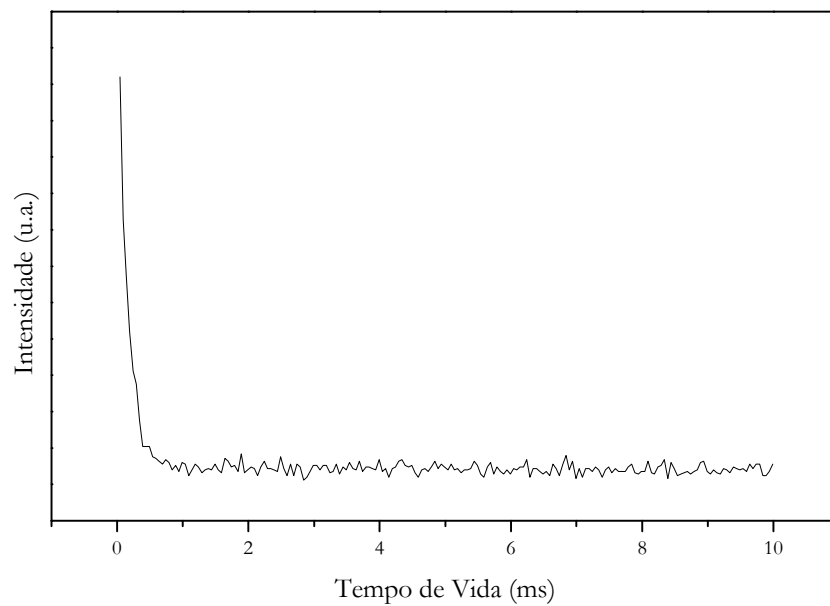


Figura 9-33 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{PTSO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  -  $\lambda_x=450\text{nm}$  e  $\lambda_m=295\text{nm}$ .

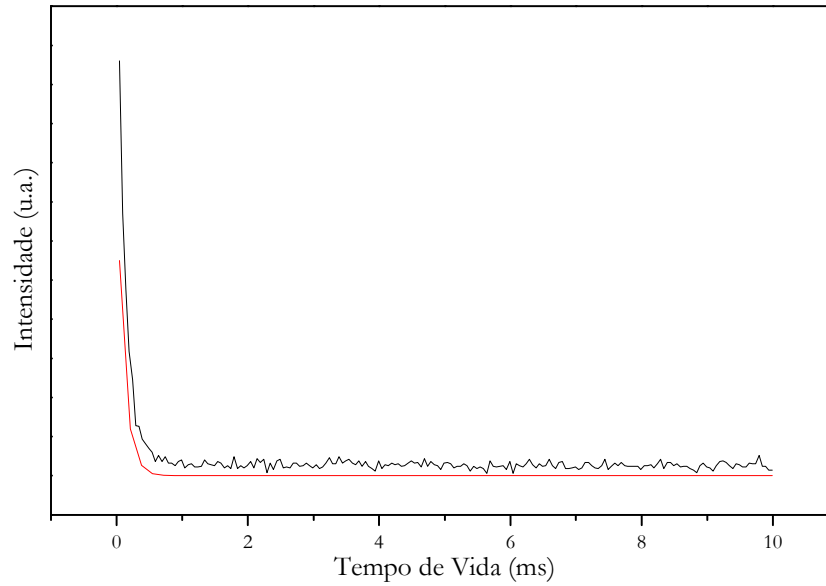
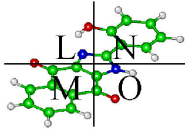


Figura 9-34 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tm}(\text{ACAC})_2(\text{TPPO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 - \lambda_x=450\text{nm}$  e  $\lambda_m=295\text{nm}$ .

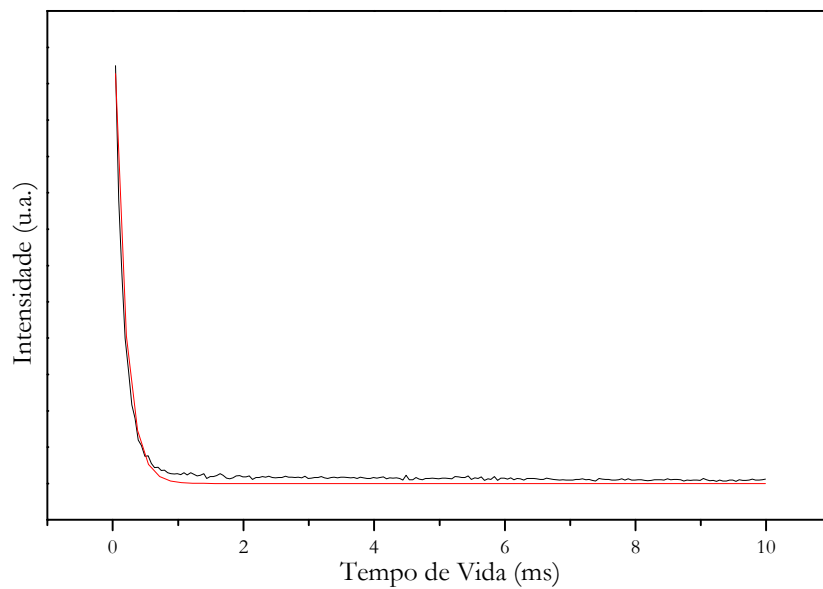


Figura 9-35 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Tm}(\text{TFACAC})_3(\text{H}_2\text{O})_7] - \lambda_x=450\text{nm}$  e  $\lambda_m=295\text{nm}$ .

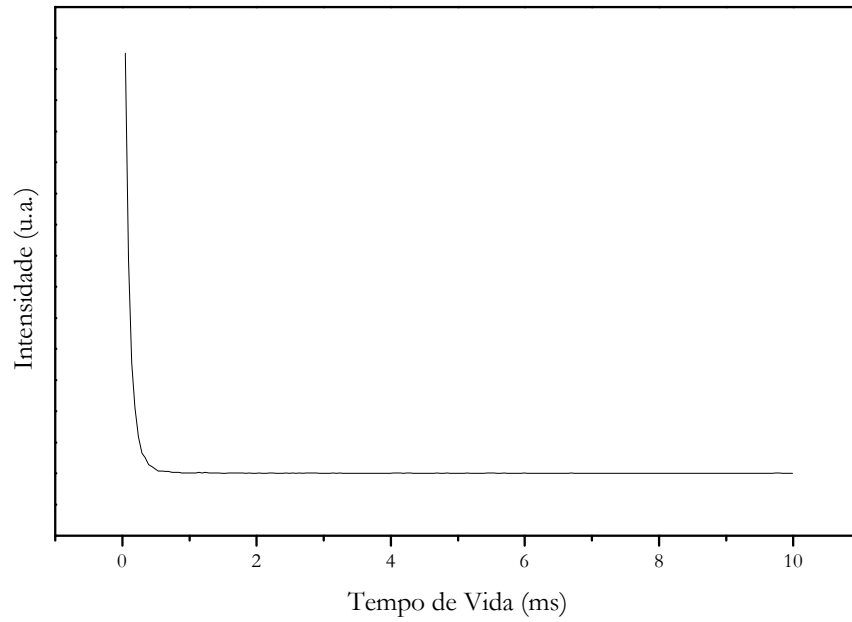
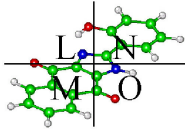


Figura 9-36 Curva de decaimento luminescente de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_2(\text{ITA})(\text{H}_2\text{O})_3]$  –  $\lambda_x=613,6\text{nm}$  e  $\lambda_m=412,5\text{nm}$ .