

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

TESE DE MESTRADO

Desenvolvimento e Estudo de Novos Materiais para Aplicação em OLEDs

Autor:

João Pedro Freitas Martins

Orientadora:

Prof. Dra. Manuela R. Silva

*Tese submetida para obtenção de grau de
Mestre em Engenharia Física (MSc)*

no

CEMDRX

Departamento de Física



10 de Setembro de 2013



© João Pedro Freitas Martins, 2013

Esta tese é dedicada à minha família, à minha companheira de uma década e aos amigos que me apoiaram ao longo desta odisséia.

Resumo

Neste projecto foram sintetizados e caracterizados novos compostos de coordenação orgânicos com lantanídeos, que possuem propriedades ópticas radiativas indicadas para aplicação em camadas emissoras de *OLEDs*. Os lantanídeos utilizados foram o Európio, Térbio e Túlio. Foi possível observar foto-luminescência para três compostos de coordenação com Európio e quatro de Térbio. A emissão de luz vermelha por parte dos compostos de Európio foi conseguida coordenando-o com beta-dicetonatos e fenantrolinas. Já os compostos de Térbio, não mostraram a mesma tendência, tendo de ser coordenados com ácidos carboxílicos para apresentar emissão de luz verde. Não se verificou foto-luminescência para os compostos de coordenação de Túlio.

Dos compostos de coordenação obtidos, quatro foram seleccionados para serem utilizados como camada emissora em protótipos *OLED*. O resultado final foi a observação de electroluminescência.

Ao longo desta Tese de Mestrado são apresentadas as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas dos vários compostos juntamente com as propriedades eléctricas e electro-ópticas dos respectivos protótipos *OLED*.

Agradecimentos

O meu primeiro e especial agradecimento é, inexoravelmente, direccionado à Professora Doutora Manuela Ramos Silva, por ter tornado possível a realização de um Projecto de Mestrado extremamente interessante, por ter dado as condições necessárias ao desenvolvimento do mesmo e finalmente por toda a sabedoria e boa disposição transmitida ao longo deste ano de trabalho.

O meu segundo agradecimento vai para o doutorando Pablo Martín-Ramos pela sua incansável assistência, colaboração e amizade demonstradas ao longo das várias etapas deste Projecto de Mestrado e para o Professor Doutor Jesús Martín-Gil por me ter recebido com grande hospitalidade em Valladolid e pela transmissão de valiosos conhecimentos na área da síntese química.

Em terceiro lugar gostaria de agradecer à Doutora Cláudia Arranja, Doutor Pedro Sídónio, Doutora Consuelo Yuste-Vivas e à Doutoranda Joana Almeida e Silva pela simpatia, amizade e apoio demonstrado ao longo do Projecto de Mestrado.

Gostaria de agradecer também à Doutora Laura Pereira do *ITN*, ao Professor Sérgio Melo e ao Doutor João Pina por terem disponibilizado o equipamento experimental necessário à caracterização magnética e óptica dos materiais sintetizados e ao Professor Doutor Abílio Sobral por ter disponibilizado o seu laboratório.

Gostaria também de agradecer ao Professor Doutor Angel Luís Castillo e Professora Doutora Carmén Coya pela sua hospitalidade e apoio no fabrico dos *OLEDs*.

Gostaria de agradecer ainda ao meu colega e Mestrando Micael Miranda pela companhia e amizade demonstradas ao longo da Licenciatura e Mestrado em Engenharia Física.

Um especial agradecimento aos meus pais, irmão e namorada pela sua amizade, carinho e paciência demonstrados ao longo deste último ano ...

Por último, gostaria ainda de agradecer ao centro de investigação *CEMDRX* por me ter acolhido e providenciado todas as condições necessárias à realização deste Projecto de Mestrado.

Conteúdo

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Siglas	xix
1 Introdução	1
2 <i>Organic Light Emitting Devices (OLEDs)</i>	5
2.1 Evolução Histórica	5
2.2 Aplicações Gerais e Perspectivas Futuras	8
2.3 Famílias <i>OLED</i> : <i>Small Molecule OLED</i> e <i>Polymer OLED</i>	11
2.3.1 <i>Small Molecule OLED</i>	13
2.3.1.1 Eléctrodos e camadas	17
2.3.1.2 Arquitecturas e tipos	19
2.3.2 <i>Polymer OLED</i>	22
2.4 Princípio de funcionamento	23
2.5 Propriedades eléctricas e electro-ópticas	25
2.6 Compostos de coordenação com Lantanídeos para aplicação em camadas emissoras	27
2.6.1 Propriedades ópticas	29
2.6.1.1 Processos de absorção e transmissão de energia	30
2.6.1.2 Processos radiativos	32
2.6.2 Propriedades magnéticas	35
2.6.2.1 Conceitos básicos de magnetismo	36
2.6.2.2 Propriedades magnéticas de átomos isolados	39
3 Equipamentos, Materiais e Métodos Experimentais	41
3.1 Síntese Química	41
3.1.1 Material Utilizado	41
3.1.2 Processo de Síntese	45
3.2 Difracção de Raios-X	47
3.2.1 Difracção de Raios-X de pó	49
3.2.2 Difracção de Raios-X de monocristal	51
3.3 Espectroscopia Molecular	54
3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (<i>FT-IR</i>)	55

3.3.2	Espectroscopia de Luminescência	57
3.4	Medidas Magnéticas	60
3.4.1	<i>Magnetómetro SQUID S700X</i>	61
3.5	Fabrico de <i>OLEDs</i>	63
3.5.1	Instalações e equipamento experimental	63
3.5.2	Processo de fabrico de <i>OLEDs</i>	65
3.6	Medidas Eléctricas e Electro-Ópticas	69
4	Resultados e Discussão	71
4.1	<i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate</i>	71
4.1.1	Síntese e difracção de raios-X	71
4.1.2	Espectroscopia	76
4.1.3	Medidas Magnéticas	80
4.1.4	Fabrico do <i>OLED</i> , medidas eléctricas e electro-ópticas	81
4.2	<i>Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)</i>	85
4.2.1	Síntese e difracção de raios-X	85
4.3	<i>Tris (1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)</i>	89
4.3.1	Síntese e difracção de raios-X	89
4.4	<i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Terbium(III) tris(1,4-dioxane)solvate</i>	92
4.4.1	Síntese e difracção de raios-X	92
4.4.2	Espectroscopia	96
4.5	<i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono (Bathopphenanthroline) Europium(III)</i>	98
4.5.1	Síntese e difracção de raios-X	98
4.5.2	Espectroscopia	101
4.5.3	Fabrico do <i>OLED</i> e medidas eléctricas	105
4.6	<i>Europium³⁺(NO₃⁻)(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)(5-Chloro-1,10-phenanthroline)</i>	107
4.6.1	Síntese e difracção de raios-X	107
4.6.2	Espectroscopia	108
4.6.3	Fabrico do <i>OLED</i> e medidas eléctricas	111
4.7	<i>Terbium³⁺(NO₃)₃ 5H₂O (1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid)</i>	113
4.7.1	Síntese e difracção de raios-X	113
4.7.2	Espectroscopia	114
4.8	<i>Térbio³⁺(NO₃⁻)(4-Heptylbenzoic acid)</i>	118
4.8.1	Síntese e difracção de raios-X	118
4.8.2	Espectroscopia	119
4.8.3	Fabrico do <i>OLED</i> e medidas eléctricas	123
4.9	<i>Terbium³⁺(NO₃)₃ 5H₂O (4-(Octyloxy)benzoic acid)</i>	125
4.9.1	Síntese e difracção de raios-X	125
4.9.2	Espectroscopia	126
4.10	<i>Térbio³⁺(NO₃⁻)(4-(Nonyloxy)benzoic acid)</i>	130
4.10.1	Síntese e difracção de raios-X	130

4.10.2 Espectroscopia	130
4.11 <i>Poly</i> [μ_2 - <i>aqua</i> - μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]- <i>potassium</i>]	133
4.12 <i>Bis</i> (4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) <i>Methanol Solvate</i>	134
5 Conclusão e Trabalho Futuro	137
A Apêndice A	141
B Apêndice B	143
C Apêndice C	145
D Apêndice D	147
Bibliografia	151

Lista de Figuras

2.1	Estrutura e constituição do <i>OLED</i> fabricado por <i>Tang et al.</i> em 1987	7
2.2	<i>Samsung I9300 Galaxy S III</i> (à esquerda), <i>Optimus Maximus Keyboard</i> (em baixo à direita) e <i>Nikon Coolpix S800c</i> (em cima à direita)	9
2.3	Valor comercial das vendas globais anuais relativas ao mercado dos <i>OLEDs</i>	11
2.4	Modelo estrutural genérico multicamada de um <i>Small Molecule OLED</i>	12
2.5	Estrutura genérica por camadas de um <i>Polymer OLED</i>	13
2.6	Estrutura de um <i>SMOLED</i> de camada única e dupla	14
2.7	<i>SMOLED</i> de camada tripla	16
2.8	Arquitecturas <i>Passive Matrix OLED</i> e <i>Active Matrix OLED</i>	20
2.9	Estruturas <i>Transparent OLED</i> e <i>Top-emitting OLED</i>	21
2.10	Esquema energético favorável ao processo de <i>EL</i> num <i>OLED</i>	24
2.11	Curva <i>I-V</i> característica de um diodo real	25
2.12	Espectro de <i>EL</i> do <i>OLED</i> fabricado pro <i>Tang et al.</i> em 1987	27
2.13	Diagrama de <i>Jablonski</i> simplificado	31
2.14	Processo de luminescência de um composto de coordenação com Európio	34
2.15	Processo de luminescência de um composto de coordenação com Térbio	36
2.16	Alinhamento dos momentos magnéticos de materiais paramagnéticos e ferromagnéticos	38
2.17	a) Alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos de um material com comportamentos anti-ferromagnético e ferrimagnético	38
3.1	Difracção de Raios-X por uma família de planos atómicos	48
3.2	Difractómetro de raios-X de pó <i>INEL 120</i>	50
3.3	<i>Difractómetro de Raios-X de monocristal Bruker-Nonius Apex II CCD</i>	52
3.4	Componentes do goniómetro geometria kappa	53
3.5	Espectro electromagnético	55
3.6	Configuração genérica de um espectrofotómetro <i>FT-IR</i> ; espectrofotómetro <i>FT-IR Thermo Scientific Nicolet 380 ATR</i>	56
3.7	Configuração experimental de um espectrómetro de emissão de fluorescência	58
3.8	Magnetómetro <i>Squid S700X</i>	61
3.9	Esquema eléctrico de um <i>SQUID</i> utilizado como magnetómetro	62
3.10	<i>Mbraun glovebox</i> e <i>Spin coater Karl Suss</i>	64
3.11	Estruturas adoptadas no fabrico dos protótipos <i>OLED</i>	66
3.12	Exemplo de dispositivos de controlo fabricados	68
4.1	Diagrama de síntese do composto Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate	71

4.2	Estrutura molecular do composto de coordenação <i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate</i>	72
4.3	Esfera de coordenação dos iões de Európio presentes no dímero e respectivo empacotamento atómico	73
4.4	Difractogramas de pó simulado e experimental do composto de Európio	76
4.5	Espectro de infravermelho do dímero de Európio	77
4.6	Espectro de excitação do dímero de Európio	78
4.7	Espectro de emissão do dímero de Európio	78
4.8	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do dímero de Európio	79
4.9	Curva de ajuste teórico aos dados experimentais da susceptibilidade do dímero de Európio	81
4.10	Curvas <i>J-V</i> dos díodos 3 e 4 do <i>OLED 1</i> e do díodo 4 do <i>OLED 2</i>	83
4.11	a) Curva <i>J-V</i> do <i>OLED 4</i> e fotoluminescência observada para os <i>OLEDs 2</i> e 4	84
4.12	Espectro de <i>EL</i> do <i>OLED 4</i>	84
4.13	Diagrama de síntese do composto <i>Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)</i>	86
4.14	Estrutura molecular do composto <i>Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)</i>	87
4.15	Esfera de coordenação dos iões de Európio presentes no dímero e respectivo empacotamento atómico	87
4.16	Estrutura molecular do composto <i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)</i>	90
4.17	Esfera de coordenação dos iões de Európio de ambos os monómeros e respectivo empacotamento atómico	90
4.18	Estrutura molecular do composto <i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Terbium(III) tris(1,4-dioxane)solvate</i>	93
4.19	Esfera de coordenação dos iões de Térbio presentes no dímero e respectivo empacotamento atómico	93
4.20	Difractogramas de pó simulado e experimental do dímero de Térbio	96
4.21	Espectro de infravermelho do dímero de Térbio	97
4.22	Diagrama de síntese do composto <i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(Bathophenanthroline) Europium(III)</i>	98
4.23	Estrutura molecular do composto <i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(Bathophenanthroline) Europium(III)</i>	99
4.24	Esfera de coordenação do ião de Európio presente no monómero e empacotamento atómico do composto	99
4.25	Difractogramas de pó simulado e experimental do composto de Európio	101
4.26	Espectro de infravermelho deste compostode Európio	102
4.27	Espectro de emissão do composto de coordenação	103
4.28	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto	104
4.29	Curva <i>J-V</i> dos díodos do <i>OLED 5</i>	106
4.30	Dispositivos de controlo dos <i>OLEDs 1, 5 e 7</i>	107

4.31	Espectro de infravermelho do composto <i>Europium</i> ³⁺ (NO ₃ ⁻)(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)(5-Chloro-1,10-phenanthroline)	108
4.32	Espectro de excitação do composto <i>Europium</i> ³⁺ (NO ₃ ⁻)(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)(5-Chloro-1,10-phenanthroline)	110
4.33	Espectro de emissão do composto <i>Europium</i> ³⁺ (NO ₃ ⁻)(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)(5-Chloro-1,10-phenanthroline)	110
4.34	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do composto <i>Europium</i> ³⁺ (NO ₃ ⁻)(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)(5-Chloro-1,10-phenanthroline)	111
4.35	Curva <i>J-V</i> dos díodos do <i>OLED 7</i>	112
4.36	Diagrama de síntese do composto Têrbio(<i>BTEC</i>)	114
4.37	Espectro de infravermelho do composto Têrbio(<i>BTEC</i>)	115
4.38	Espectro de excitação do composto Têrbio(<i>BTEC</i>)	116
4.39	Espectro de emissão do composto Têrbio(<i>BTEC</i>)	117
4.40	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto de coordenação	118
4.41	Diagrama de síntese do composto Têrbio(4- <i>Heptylbenzoic acid</i>)	119
4.42	Espectro de infravermelho do composto Têrbio(4- <i>Heptylbenzoic acid</i>)	120
4.43	Espectro de excitação do composto Têrbio(4- <i>Heptylbenzoic acid</i>)	121
4.44	Espectro de emissão do composto Têrbio(4- <i>Heptylbenzoic acid</i>)	122
4.45	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do Têrbio(4- <i>Heptylbenzoic acid</i>)	122
4.46	Dispositivos de controlo dos <i>OLEDs 9 e 10</i>	124
4.47	Curvas <i>J-V</i> dos díodos 3 e 4 do <i>OLED 1</i> e do díodo 4 do <i>OLED 2</i>	124
4.48	Diagrama de síntese do composto Têrbio(4-(<i>Octyloxy</i>)benzoic acid)	125
4.49	Espectro de infravermelho do composto Têrbio(4-(<i>Octyloxy</i>)benzoic acid)	126
4.50	Espectro de excitação do composto Têrbio(4-(<i>Octyloxy</i>)benzoic acid)	128
4.51	Espectro de emissão do composto Têrbio(4-(<i>Octyloxy</i>)benzoic acid)	128
4.52	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do Têrbio(4-(<i>Octyloxy</i>)benzoic acid)	129
4.53	Diagrama de síntese do composto Têrbio(4-(<i>Nonyloxy</i>)benzoic acid)	130
4.54	Espectro de infravermelho do composto Têrbio(4-(<i>Nonyloxy</i>)benzoic acid)	131
4.55	Espectro de excitação do composto Têrbio(4-(<i>Nonyloxy</i>)benzoic acid)	132
4.56	Espectro de emissão do composto Têrbio(4-(<i>Nonyloxy</i>)benzoic acid)	132
4.57	Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do Têrbio(4-(<i>Nonyloxy</i>)benzoic acid)	133
4.58	Estrutura molecular do polímero <i>Poly[μ₂-aqua-μ₄-[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]-potassium]</i>	134
4.59	Estrutura molecular do composto <i>Bis(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) Methanol Solvate</i>	135
A.1	Circuito de polarização utilizado para obter as curvas <i>I-V</i> dos <i>OLEDs</i> e estrutura física de um protótipo <i>OLED</i> fabricado	141
C.1	Processos de desprotonação de um ácido carboxílico e coordenação bidentada de um grupo carboxilato com um Lantanídeo	145
D.1	<i>New Er(III) complexes for near-infrared OLEDs</i>	147

D.2 <i>Near-Infrared luminescent Erbium(III) organic complexes</i>	148
D.3 <i>Estudo de Novos Compostos de Eu(III) para Aplicação em Dispositivos OLEDs</i>	149
D.4 <i>Characterization of new Europium complexes do be used as emissive layers in OLEDs</i>	150

Lista de Tabelas

2.1	Tipos de luminescência.	28
2.2	Processos de relaxação térmicos e radiativos, respectivas variações de multiplicidade e escala temporal.	30
4.1	Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura molecular do composto <i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate</i>	74
4.2	Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação do composto <i>Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate</i>	74
4.3	Parâmetros de fabrico dos <i>OLEDs 1, 2, 3 e 4</i>	82
4.4	Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura do composto <i>Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di- Europium(III)</i>	88
4.5	Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação do composto <i>Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di- Europium(III)</i>	88
4.6	Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura molecular do composto <i>Tris (1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)</i>	91
4.7	Distâncias entre átomos presentes na esfera de coordenação.	91
4.8	Ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Eu1 do composto <i>Tris (1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)</i>	92
4.9	Ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Eu2 do composto <i>Tris (1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)</i>	92
4.10	Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura (em cima) e ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Tb1 ³⁺ e Tb2 ³⁺ (em baixo).	95
4.11	Distâncias entre átomos presentes na esfera de coordenação dos iões Tb1 ³⁺ e Tb2 ³⁺	95
4.12	Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura molecular do composto <i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(Bathophenanthroline) Europium(III)</i>	100
4.13	Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação do composto <i>Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono (Bathophenanthroline) Europium(III)</i>	100
4.14	Parâmetros de fabrico dos <i>OLEDs 5 e 6</i>	105

4.15	Parâmetros de fabrico dos <i>OLEDs</i> 7 e 8	112
4.16	Parâmetros de fabrico dos <i>OLEDs</i> 9, 10 e 11	123

Siglas

OLED	O rganic L ight E mitting D evice
SMOLED	S mall M olecule O rganic L ight E mitting D evice
P-OLED	P olymer O rganic L ight E mitting D evice
PMOLED	P assive M atrix O rganic L ight E mitting D evice
AMOLED	A ctive M atrix O rganic L ight E mitting D evice
PHOLED	P hosphorescent O rganic L ight E mitting D evice
FOLED	F lexible O rganic L ight E mitting D evice
TOLED	T ransparent O rganic L ight E mitting D evice
WOLED	W hite O rganic L ight E mitting D evice
LED	L ight E mitting D evice
HIL	H ole I njection L ayer
EIL	E lectron I njection L ayer
HTL	H ole T ransport L ayer
ETL	E lectron T ransport L ayer
EML	E missive L ayer
ITO	I ndium T in O xide
EL	E lectroluminescência
HOMO	H ighest O ccupied M olecular O rbital
LUMO	L owest U noccupied M olecular O rbital
CIS	C ruzamento I nter S istemas
CI	C onversão I nterna
DMSO	D i M etil S ulfóxido
DMF	D i M etil F ormamida
FT-IR	F ourier T ransformate I nfra R ed

Capítulo 1

Introdução

Actualmente, uma das áreas de negócio mais lucrativas a nível mundial é a de concepção e produção de dispositivos electrónicos. Este fenómeno verifica-se devido à existência de uma grande procura de dispositivos electrónicos com diferentes características e para vários tipos de aplicações em áreas como o entretenimento, a saúde, iluminação, etc. Esta procura, notória tanto a nível particular como empresarial e industrial, faz com que a evolução tecnológica destes dispositivos seja contínua e muito mais diversificada.

Visto, inexoravelmente, o utilizador final de todos estes dispositivos ser humano, é necessário existir uma interface que permita uma utilização mais intuitiva, fluida, simples e imediata. Uma das várias maneiras encontradas para fazer com que o utilizador interactue com dispositivos electrónicos de uso comum (i.e. computadores, televisões, rádios, etc.) foi a integração de ecrãs nos mesmos. A partir desse momento, os ecrãs começaram a fazer parte da vida diária da maior parte dos seres humanos e o mercado ditou uma necessidade de obter maior qualidade e fiabilidade nos mesmos. Consequentemente, fizeram-se esforços para que características como o aperfeiçoamento da qualidade de imagem, da resolução, do brilho, do contraste e das dimensões dos mesmos sejam cada vez mais apelativas.

À medida que os ecrãs foram evoluindo, o mercado continuou a exigir uma qualidade de imagem gradualmente superior e foi aí que entraram os *Organic Light Emitting Devices (OLEDs)* como uma tecnologia revolucionária devido às suas vantagens tanto a nível de qualidade de imagem como de consumo energético. Juntamente com a evolução destes dispositivos houve uma evolução notória dos materiais neles utilizados, especialmente a nível da camada emissora. O desenvolvimento de novos materiais com melhores propriedades ópticas tem vindo despertar interesses tanto na comunidade científica como

na empresarial. É aqui que se enquadra o estudo e desenvolvimento de novos compostos de coordenação orgânicos com Lantanídeos, para aplicação em camadas emissoras de *OLEDs*, realizado ao longo deste Projecto de Mestrado. O objectivo do mesmo era obter compostos de coordenação com Lantanídeos com propriedades ópticas.

O primeiro capítulo desta Tese de Mestrado é reservado aos *OLEDs* e às propriedades mais importantes dos materiais neles utilizados. Começa-se por estabelecer uma cronologia, enquadrando a evolução destes dispositivos e dos materiais neles utilizados desde o seu aparecimento até à primeira aplicação comercial. Em seguida, referem-se as principais aplicações desta tecnologia na actualidade, passando por uma breve análise do seu impacto no mercado e terminando com uma previsão da evolução deste segmento. Ao longo dos três subcapítulos seguintes, são apresentadas as principais famílias, arquitecturas, constituição, princípio de funcionamento, propriedades eléctricas e electro-ópticas dos *OLEDs* com o intuito de familiarizar o leitor com os aspectos mais técnicos desta tecnologia. O último subcapítulo deste capítulo tem como objectivo principal apresentar as principais características que os compostos de coordenação com Lantanídeos possuem e a razão pela qual podem ser utilizados como camadas emissoras em *OLEDs*.

O segundo capítulo é reservado aos equipamentos, materiais e métodos experimentais que permitiram sintetizar e caracterizar os materiais obtidos e fabricar os protótipos *OLED*. Neste capítulo, começa-se por descrever o processo de síntese através do qual todos os materiais foram sintetizados e o material de laboratório necessário à realização do mesmo. Em seguida, introduz-se o conceito de difracção de raios-X de monocristal e de pó, juntamente com os princípios de funcionamento e características dos equipamentos utilizados para a implementação das diferentes técnicas de difracção de raios-X. O subcapítulo seguinte é reservado à espectroscopia molecular. Neste subcapítulo, introduzem-se os conceitos e princípios físicos por detrás da espectroscopia de infravermelho e de luminescência, dando ênfase às características, ao princípio de funcionamento e à configuração experimental dos equipamentos experimentais utilizados para realizar este tipo de estudos. No subcapítulo seguinte, apresenta-se o equipamento experimental utilizado para efectuar as medidas magnéticas dos compostos sintetizados e uma breve descrição do seu princípio de funcionamento e constituição. O subcapítulo subsequente é reservado para a descrição do processo de fabrico de *OLEDs* adoptado neste Projecto de Mestrado, dando ênfase às instalações, equipamento experimental, materiais e método experimental utilizados. Por fim, o último subcapítulo deste capítulo será referente ao equipamento

experimental utilizado para caracterizar os *OLEDs* fabricados no âmbito deste Projecto de Mestrado.

O capítulo seguinte é reservado à apresentação e discussão de resultados obtidos. Em cada subcapítulo, são apresentados os resultados obtidos, desde as alterações efectuadas ao processo de síntese até ao fabrico e caracterização do *OLED*, passando pela caracterização estrutural, espectroscópica e magnética do material utilizado na camada emissora do *OLED*.

No último capítulo, compilam-se as ilações principais retiradas ao Projecto de Mestrado, enquadrando-as com os objectivos iniciais e referindo ainda a metodologia de trabalho a seguir para continuar o estudo realizado neste Projecto de Mestrado.

Artigos Publicados em Revistas da Especialidade

1. *Poly[μ_2 -aqua- μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]-potassium]*. João P. Martins, Claudia C. Arranja, Abílio J. F. N. Sobral e Manuela Ramos Silva. Publicado na *Acta Crystallographica E*, Julho 2013. [1]
2. *Bis(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) Methanol Solvate*. João P. Martins, Pablo Martín-Ramos, Abílio J. F. N. Sobral e Manuela Ramos Silva. Publicado na *Acta Crystallographica E*, Julho 2013. [2]

Posters apresentados em conferências

1. *New Er(III) complexes for near-infrared OLEDs*; João Martins, Micael Miranda, Manuela Ramos Silva, Pablo Martín-Ramos, Jesús Martín-Gil; Apresentado no Congresso Internacional SCTE, Lisboa 2012.
2. *Near-Infrared luminescent Erbium(III) organic complexes*; Micael Miranda, João Martins, Manuela Ramos Silva, Pablo Martín-Ramos, Jesús Martín-Gil; Apresentado no Congresso Internacional SCTE, Lisboa 2012.
3. *Estudo de Novos Compostos de Eu(III) para Aplicação em Dispositivos OLEDs*; João Martins, Manuela Ramos Silva, Pablo Martín-Ramos, Jesús Martín-Gil; Apresentado no Congresso Nacional Física 2012, Aveiro 2012.
4. *Characterization of new Europium complexes do be used as emissive layers in OLEDs*; João Martins, Manuela Ramos Silva, Jesús Martín-Gil, José António Paixão; Apresentado no Congresso Nacional Materiais 2013, Coimbra 2013.

Capítulo 2

Organic Light Emitting Devices (*OLEDs*)

Neste capítulo pretende-se introduzir o conceito de *Organic Light Emitting Device* (*OLED*) dando ênfase à sua estrutura, constituição, princípio de funcionamento, propriedades eléctricas/electro-ópticas e aplicações gerais com o intuito de contextualizar a síntese, caracterização e utilização de novos compostos de coordenação com Lantanídeos como camadas emissoras. Adicionalmente, é apresentada uma pequena introdução histórica visando a evolução destes dispositivos e dos materiais neles utilizados de maneira a enquadrar o trabalho científico realizado ao longo das últimas décadas nesta área.

2.1 Evolução Histórica

Os *OLEDs* são dispositivos electrónicos de estado sólido constituídos por uma matriz de díodos emissores de luz orgânicos. A sua origem remonta à década de 50, mais precisamente a 1950, ano em que pela primeira vez foi reportada a observação de electroluminescência em materiais orgânicos graças a uma experiência realizada por *Bernanose et al.* na Universidade de *Nancy* em França, onde utilizou filmes de polímeros molecularmente dispersos e estimulou-os de maneira a observar electroluminescência. Apesar de *Bernanose et al.* terem insistido nos mecanismos de excitação e emissão já conhecidos e utilizados para atingir a electroluminescência em materiais inorgânicos nessa altura, *Hercules et al.* acabaram por comprovar que o que *Bernanose et al.* tinham observado era uma emissão estimulada por uma descarga secundária luminescente de luz ultravioleta que ocorreu entre dois eléctrodos [3].

Apenas treze anos depois, em 1963, é que os cientistas começaram, de novo, a demonstrar interesse em estudar alguns tipos de materiais orgânicos e a sua actividade optoelectrónica. Nessa altura, a comunidade científica canalizou os esforços de investigação para a electroluminescência do tipo de injeção de portadores de carga ao utilizar monocristais de compostos aromáticos altamente purificados e condensados. Foi devido a estes esforços que surgiu um interesse especial nos cristais de antraceno (hidrocarboneto aromático policíclico) e nas suas propriedades electroluminescentes. Esta, foi considerada a primeira tentativa envolvendo materiais orgânicos na área da optoelectrónica e foi efectuada por *Pope et al.* ainda no ano de 1963. Este grupo de cientistas observou electroluminescência num cristal de antraceno de dimensões consideráveis (10 μm - 5 mm) aplicando-lhe uma tensão de polarização de várias centenas de volts. Ainda no decorrer da década de 60, houve outra tentativa de dominar esta tecnologia e foi protagonizada por *P. S. Vincent et al.* ao conseguir obter electroluminescência a partir de um filme de antraceno de apenas 0.6 μm de espessura, funcionando a uma tensão de polarização inferior a 100 volts. No entanto, o trabalho desenvolvido com este composto foi interrompido devido à dificuldade em obter as condições necessárias para conseguir electroluminescência (tensões de polarização muito elevadas) e conseqüentemente à falta de viabilidade comercial [3, 4].

Na década de 70, a comunidade científica continuou a investigar o processo de electroluminescência mas, gradualmente, o foco da investigação foi mudando de monocristais para filmes orgânicos finos. Devido ao sucesso obtido com cristais e filmes de antraceno, outros compostos aromáticos começaram a ser estudados através de filmes finos fabricados por deposição a vapor em vácuo. Contudo, a morfologia característica destes filmes policristalinos não foi suficiente para garantir a estabilidade necessária ao processo de injeção e transporte de portadores de carga. Outros métodos de fabricação de filmes finos foram ensaiados mas os resultados foram os mesmos, falta de estabilidade nos processos de injeção e transporte de cargas eléctricas. Apesar das várias tentativas falhadas, os cientistas identificaram os dois principais obstáculos a ultrapassar de maneira a melhorar a eficiência de electroluminescência em filmes finos dentro de condições aceitáveis. Os obstáculos a ultrapassar eram melhorar os eléctrodos de injeção de portadores de carga, mais precisamente da injeção de electrões, e conseguir fabricar um filme fino sem orifícios [3].

Em 1982, *R. H. Partridge* observou pela primeira vez, electroluminescência proveniente de um filme fino de *Poly(Vinyl Carbazole)* ou *PVCz* com 500 nm de espessura,

constituído por uma camada emissora de moléculas fluorescentes, um eléctrodo para facilitar a injeção de lacunas de $SbCl_5/PVCz$ e outro eléctrodo de céσιο para facilitar a injeção de electrões. Os *OLEDs* fabricados por *Partridge* atingiram uma densidade de corrente de injeção na ordem dos $1\text{mA}/\text{cm}^2$ aproximando-se assim dos valores obtidos em dispositivos actuais que variam normalmente entre uma dezena e as poucas centenas de mA/cm^2 [3, 5].

Ainda na década de 80, mais precisamente em 1986, *Hayashi et al.* introduziram o conceito de estruturas orgânicas de múltiplas camadas, com o qual conseguiram reduzir drasticamente a tensão de polarização necessária ao funcionamento do *OLED* inserindo um filme fino electropolimerizado de politiofenos entre o ânodo de óxido de estanho-índio (*ITO*) e um filme fino de perileno. A inclusão deste último filme contribuiu para a melhoria da eficiência da injeção de lacunas e para uma maior estabilidade do próprio dispositivo. Este dispositivo concebido por *Hayashi et al.* foi o primeiro *OLED* com camada dupla orgânica, a camada de transporte de lacunas (*HTL*) e a camada de transporte de electrões (*ETL*), reconhecido pela comunidade científica. Já em 1987, um grupo de cientistas da *Eastman Kodak*, *Tang et al.*, conceberam também um *OLED* de camada dupla constituído por um ânodo de estanho-índio (*ITO*), uma *HTL*, uma *ETL* e um cátodo de uma liga de *MgAg*, onde a *ETL* também teve propriedades emissoras (Figura 2.1) [3, 6].

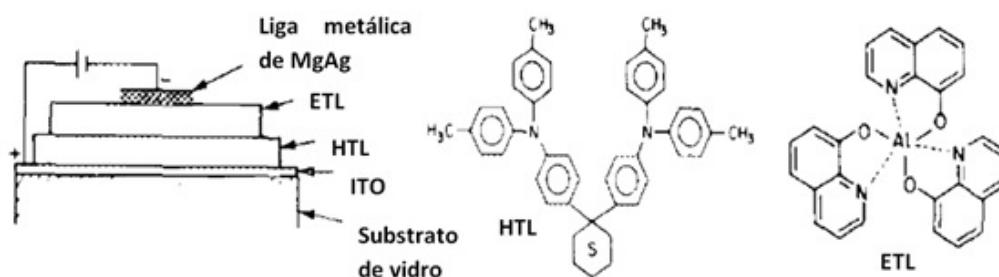


FIGURA 2.1: Constituição do *OLED* fabricado por *Tang et al.* em 1987 (à esquerda) e estrutura molecular dos compostos utilizados nas camadas *HTL* e *ETL* (à direita) [6].

Como *HTL*, foi utilizado um derivado da diamina enquanto como *ETL* foi utilizado o Alumínio-tris(8-hidroxiquinolina), mais conhecido por Alq3. *Tang et al.* utilizaram uma tensão de funcionamento de 10 V e obtiveram uma elevada eficiência quântica de electroluminescência (1%) e uma elevada eficiência luminosa (1.5 lm/W) com uma longevidade de funcionamento satisfatória de 100 horas [3, 6]. A concepção deste dispositivo por parte de *Tang et al.* foi o marco mais importante no processo de evolução dos *OLEDs*

porque além de ter sido utilizada uma estrutura de camada dupla, onde as *HTL* e *ETL* estavam fisicamente separadas, ainda foi possível diminuir a tensão de polarização do dispositivo e com isto obter excelentes resultados em termos de electroluminescência [3].

Em 1990, um grupo de investigação da Universidade de Cambridge constituído por *Burroughs et al.* conseguiu criar um *OLED* muito eficiente utilizando um polímero semiconductor, *poly(p-phenylene vinylene)* ou *PPV*, dando assim origem aos *PLED* ou *Polymer Light-Emitting Diode*. Ainda no decorrer na década de 90, efectuaram-se sérios esforços sob a forma de investigação científica com o objectivo de encontrar novos compostos de coordenação metálicos que tivessem capacidades emissoras na região do visível do espectro electromagnético [7].

A primeira aplicação comercial dos *OLEDs* ocorreu apenas em 1997 e foi por intermédio da *Pioneer Electronic* ao apresentar ao mercado o primeiro ecrã plano com tecnologia *OLED*. Este ecrã monocromático (verde) era um *Passive Matrix OLED* com uma resolução de 256x24 pixéis [7]. Desta maneira, o que durante cerca de quatro décadas foi apenas uma área de estudo muito específica da Física e da Química, tornou-se numa das áreas mais importantes da electrónica actual, a electrónica de estado sólido.

2.2 Aplicações Gerais e Perspectivas Futuras

Actualmente, as aplicações mais notórias de *OLEDs* a dispositivos electrónicos são em câmaras fotográficas (e.g. *Nikon Coolpix S800c*), telemóveis (e.g. *Samsung I9300 Galaxy S III*), televisões (e.g. *Samsung ES9500 55" Super OLED TV*) e em teclados (e.g. *Optimus Maximus Keyboard*) onde cada tecla é constituída por um pequeno ecrã *OLED*. Nas máquinas fotográficas e telemóveis, a utilização de ecrãs *OLED*, constituídos por uma matriz *OLED* com milhares de díodos emissores orgânicos e respectiva electrónica associada, já é uma prática comum, visto, todos estes aparelhos terem de incorporar obrigatoriamente uma interface entre o dispositivo e o utilizador.

Já no segmento televisivo, a situação é um pouco diferente e bem mais complexa. Apesar de já existirem alguns modelos em fase de teste e outros a serem comercializados em pequena escala a preços exorbitantes, ainda não existe um processo de produção em massa que permita aos vários fabricantes apresentarem várias alternativas de elevada qualidade, longevidade e custo razoável. Isto porque, quando são utilizadas matrizes de *OLED* para tentar fazer ecrãs de grandes dimensões os custos de produção e a fraca longevidade, 46000 a 230000 horas para as cores vermelha e verdes e 14000 para a cor azul,



FIGURA 2.2: *Samsung I9300 Galaxy S III* (à esquerda), *Optimus Maximus Keyboard* (em baixo à direita) e *Nikon Coolpix S800c* (em cima à direita)[8–10].

fazem com que esse custo de produção seja superior ao preço suportado pelo mercado para haver consumo em massa. As marcas que pretendem começar a produção em massa de televisões *OLED* são a *Samsung* com o modelo *ES9500* e a *LG* com o modelo *55EM9600*, com estes modelos a chegar ao mercado nos segundo e terceiro trimestres de 2013.

A crescente tendência de utilização de *OLED* em ecrãs de vários dispositivos electrónicos tem sido potenciada pelas melhorias que esta tecnologia apresenta relativamente às outras já existentes. As principais vantagens dos ecrãs que utilizam esta tecnologia são: [11, 12]

- Uma melhor eficiência energética potenciada por menores consumos;
- Peso e espessura menores;
- Tempos de resposta mais rápidos;
- Cores mais vívidas e contraste significativamente muito superior;
- Menor sensibilidade a quedas e colisões;
- Flexibilidade (quando construídos em substratos de plástico);
- Mais estéticos e funcionais;
- Maior intensidade do brilho da imagem;

- Maior amplitude do campo de visão ($\Theta=170^\circ$);
- Potencial para custos de produção razoáveis quando produzidos em larga escala.

Apesar de todas estas vantagens seduzirem tanto os fabricantes como os próprios consumidores, existem também algumas desvantagens que fazem atrasar a sua proliferação e a completa transição de ecrãs *LCD*, *PLASMA*, ou mesmo *LED* para ecrãs *OLED*. Essas desvantagens são: [11, 12]

- Pouco resistentes à interacção com líquidos;
- Dificuldade de produção de ecrãs de grandes áreas devido aos custos de produção e aos tempos de vida curtos, originados pela baixa eficiência luminosa dos *OLEDs* que emitem na região do azul;
- Exposição solar dificulta a visualização do conteúdo no ecrã;
- Custos de produção actualmente elevados.

Em termos de perspectivas futuras, um estudo de mercado realizado pela *BCC Research* indica que o mercado dos *OLED* encontra-se em contínua expansão. De acordo com esse mesmo estudo, o mercado internacional associado ao comércio de dispositivos que incorporam tecnologia *OLED* gerou cerca de 3 mil milhões de dólares em 2010, dos quais, 2.3 mil milhões de dólares corresponderam a vendas de dispositivos que incorporavam ecrãs *OLED*. Em 2011, registou-se um volume de vendas de aproximadamente 3.2 mil milhões de dólares para este mercado, verificando-se assim um aumento a rondar os 200 milhões de dólares em relação ao ano anterior. Relativamente a 2012, em meados de Setembro já se registava um volume de vendas de 4.9 mil milhões de dólares, um aumento considerável em relação ao ano anterior. Por volta de 2017 estima-se que este mercado venha a alcançar volumes de vendas à volta dos 20.3 mil milhões de dólares. Na imagem em baixo pode-se observar estas tendências sob a forma de um gráfico de barras [13].

Tendo em conta os dados da figura 2.3, depreende-se que, actualmente, o volume de vendas no mercado dos *OLEDs* já é significativo e que o crescimento notório no mesmo sugere uma tendência para números cada vez mais expressivos. Como tal, estima-se que com os avanços tecnológicos dos próximos anos, os *OLEDs* possam surgir em mercados mais exóticos como o mercado automóvel ou publicitário (placares publicitários) [12].

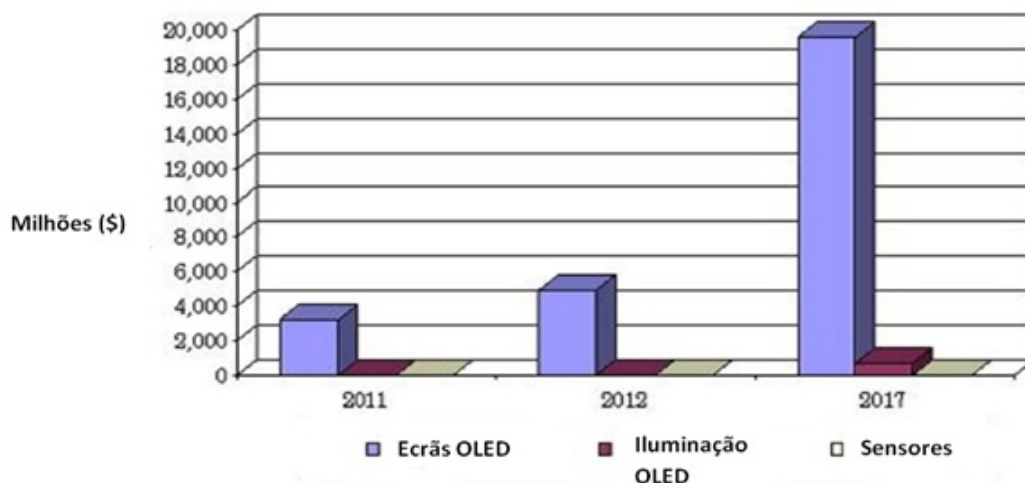


FIGURA 2.3: Valor comercial das vendas globais anuais relativas ao mercado dos *OLEDs* por principais áreas de aplicação em milhões de dólares. [13].

Apesar da tecnologia *OLED* já ter sido introduzida no mercado da iluminação, o volume de vendas actual ainda pode ser considerado insignificante tendo em conta o potencial que estes dispositivos apresentam. Mas, se tivermos em conta a crescente aceitação da iluminação *LED* juntamente com a iniciativa para extinguir as lâmpadas incandescentes, esta tendência pode vir a aumentar. Assim que a eficiência luminosa dos *OLEDs* ultrapasse a das lâmpadas de descarga e que os custos de produção sejam reduzidos, poderão estar criadas as condições para haver uma alteração na tecnologia predominante utilizada no mercado da iluminação artificial [7].

2.3 Famílias *OLED*: *Small Molecule OLED* e *Polymer OLED*

Actualmente, existem vários tipos de *OLED* que apesar de diferirem significativamente entre eles em termos de estrutura e constituição, possuem uma estrutura básica semelhante, organizada por multicamadas onde cada camada desempenha uma função diferente. De acordo com as suas características estruturais e peso molecular, é possível aglomerar todos os tipos de *OLED* existentes em duas famílias, os *Small Molecule OLED* ou *SMOLED* com um baixo peso molecular (inferior a 1000 g.mol^{-1}) e os *Polymer OLED* ou *P-OLED* com um elevado peso molecular (superior a 10000 g.mol^{-1}) [14, 15].

Como os materiais orgânicos podem ser classificados em materiais orgânicos de moléculas pequenas, ou *small molecule organic materials*, e materiais orgânicos de moléculas grandes, ou *large molecule organic materials*, os dispositivos electroluminescentes onde

estas moléculas estão presentes só podem pertencer a uma das duas famílias *OLED* existentes. A principal diferença entre os materiais orgânicos de moléculas pequenas, muitas vezes denominados oligómeros, e os de grandes moléculas, banalmente denominados por polímeros, é que normalmente os primeiros contêm apenas algumas unidades de repetição, ou meros, por molécula, enquanto os segundos contêm centenas ou milhares de meros por molécula [16]. Assim sendo, é possível associar os oligómeros à família *SMOLED* e os polímeros à família *P-OLED*, sendo ambos utilizados como camada emissora.

Os dispositivos que constituem estas duas famílias de *OLED* contrastam significativamente tanto em termos de estrutura como em termos de constituição. Estruturalmente, os *SMOLED* apresentam genericamente três a cinco camadas compreendidas entre o cátodo e o ânodo, como pode ser observado na figura 2.4, enquanto os *P-OLED* apresentam habitualmente apenas 2 camadas (Figura 2.5). Por norma, cada camada pode ter uma espessura que varia entre 10 e os 200 nm [16].

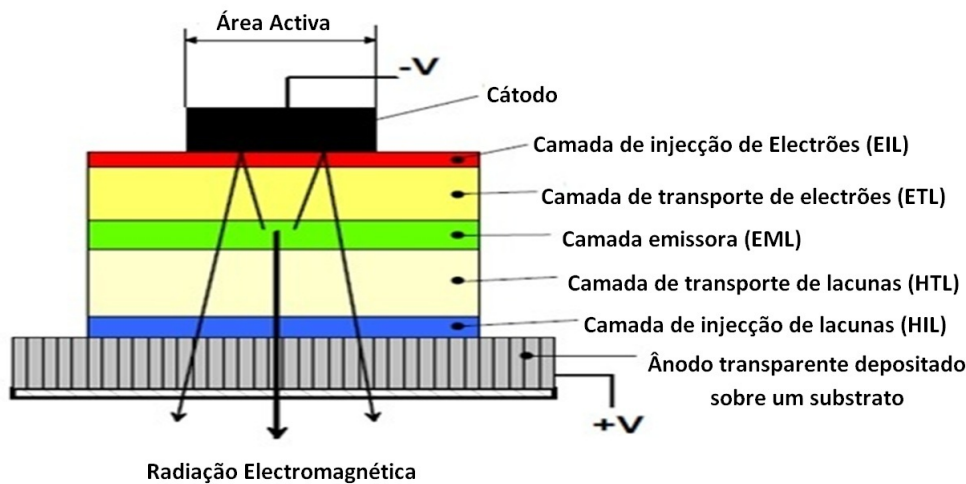


FIGURA 2.4: Modelo estrutural genérico multicamada de um *Small Molecule OLED* [7].

Contudo, todos os *OLED* têm um factor estrutural em comum, dois eléctrodos denominados cátodo e ânodo. Estes eléctrodos, cujo material utilizado pode variar significativamente, nunca são contabilizados como camadas integrantes do dispositivo mas sim como componentes essenciais. Além do mais, a escolha do material pelo qual são constituídos os eléctrodos está sempre dependente do número de camadas e da função trabalho dos materiais utilizados nas várias camadas dos dispositivos. Adicionalmente, é muito importante que o material escolhido para o cátodo apresente uma baixa função

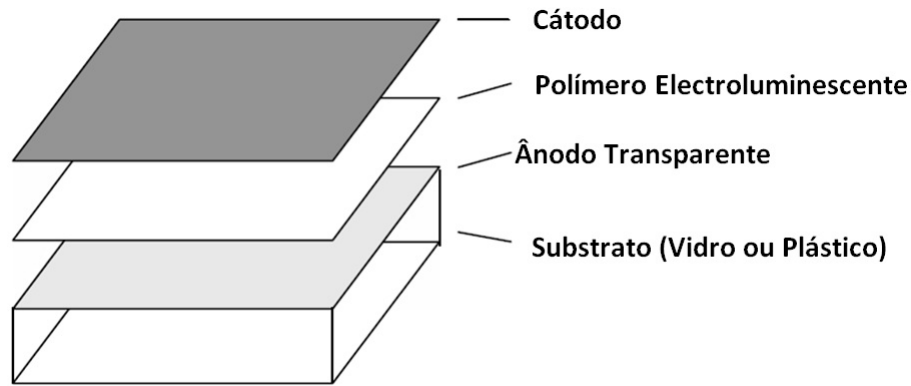


FIGURA 2.5: Estrutura genérica por camadas de um *Polymer OLED* [16].

trabalho ($1.5 \text{ eV} \leq \phi \leq 4 \text{ eV}$), enquanto o material escolhido para o ânodo deve apresentar uma função trabalho elevada ($\phi \geq 4.1 \text{ eV}$), visto o bom desempenho do dispositivo depender parcialmente desta condição [15–17].

2.3.1 *Small Molecule OLED*

Apesar de, actualmente, a maior parte dos dispositivos *SMOLEDs* serem constituídos, no mínimo, por três camadas, é também possível fabricar dispositivos de camada única, dupla ou multicamada (cinco ou mais camadas) conforme a necessidade [17]. Para efeitos de melhoria de desempenho e eficiência destes dispositivos, podem ser ainda adicionadas mais camadas ao modelo estrutural genérico multicamada, permitindo assim, novos graus de liberdade na sua expansão e optimização sem ser necessário recorrer a outros tipos de tecnologias adicionais [7, 17, 18]. Analogamente, a utilização de materiais muito versáteis que consigam desempenhar as funções dos materiais utilizados em várias camadas, permite a condensação do *OLED*, simplificando assim o processo de fabrico e os custos de produção [18, 19]

Como consequência desta versatilidade estrutural dos *SMOLEDs*, é possível fabricar um dispositivo de camada única (Figura 2.6-a)). Para tal, é necessário utilizar um material extremamente versátil, ou seja, que possua propriedades intrínsecas de várias camadas, de maneira a ser possível condensar duas ou mais camadas apenas numa. Nestes casos, esta camada única desempenha as funções das duas ou mais camadas que está a substituir. No entanto, para este tipo de *SMOLEDs* poder ser fabricado, é necessário assegurar que o material utilizado nessa camada seja electroluminescente e que além de apresentar uma elevada eficiência quântica fotoluminescente, tenha ainda de se demonstrar eficaz em termos de propriedades de transporte de portadores de carga

[17–19]. Esta eficácia em termos de propriedades de transporte de carga traduz-se, essencialmente, na condição de que a mobilidade de ambos os portadores de carga nesta camada única seja equilibrada. Este equilíbrio pressupõe que não existam demasiados portadores de carga excedentários e que a recombinação entre os mesmos seja quase integral e na zona desejada, garantindo assim uma boa eficiência para o dispositivo de camada única [18, 20]. Encontrar um material orgânico bipolar com este tipo de propriedades eléctricas e ópticas é difícil, e mesmo que se encontre um material que apresente as características referidas, continua a ser muito difícil controlar a taxa de recombinação de pares electrão-lacuna para obter uma elevada eficiência radiativa. Um exemplo deste tipo de situação é a interferência destrutiva (*electrode quenching*), que ocorre quando a recombinação dos pares electrão-lacuna acontece numa zona muito próxima de um eléctrodo e afecta inexoravelmente a eficiência do dispositivo. Durante algum tempo, este e outros problemas conceptuais foram contornados através da adição de mais camadas ao dispositivo, mas actualmente, a descoberta de alguns novos materiais fez com que os *SMOLEDs* de camada única sejam novamente foco de interesse. Isto porque, obter um material indicado para este tipo de dispositivos faria a indústria simplificar o processo de produção e conseqüentemente reduzir os custos de fabrico [15, 18, 20].

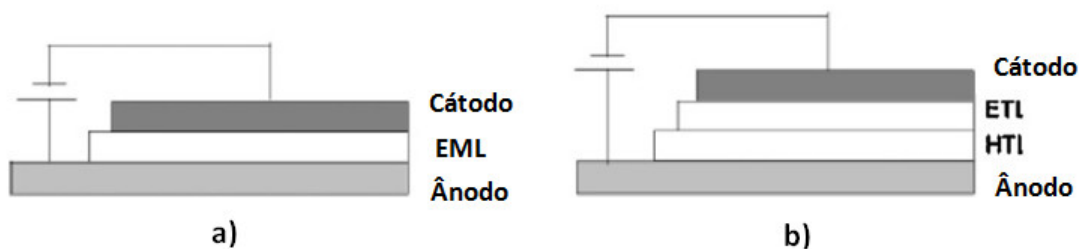


FIGURA 2.6: a) *SMOLED* de camada única ; b) *SMOLED* de camada dupla [17].

Seguindo a mesma estrutura de um *SMOLED* de camada única e adicionando apenas mais uma camada entre os eléctrodos obtém-se um dispositivo *SMOLED* de camada dupla (Figura 2.6-b)). Nestes dispositivos, a camada orgânica é pré-seleccionada para funcionar como camada de transporte de lacunas (*HTL*) e a sua análoga é escolhida para funcionar como camada de transporte de electrões (*ETL*). Com esta separação das camadas de transporte de portadores de carga, deixa de ser necessário ter um material tão versátil ao ponto de ser electroluminescente e ter boas propriedades de transporte para ambos os portadores de carga, aumentando assim a flexibilidade de escolhas para cada camada [15]. Como os materiais das duas camadas são materiais orgânicos distintos, a

estrutura deste dispositivo assemelha-se muito a uma heterojunção de um semiconductor, mais precisamente de um díodo emissor de luz inorgânico ou *LED* (*Light Emitting Diode*). Assim sendo, quando se aplica uma tensão de polarização ao dispositivo, os electrões existentes no cátodo vão deslocar-se no sentido cátodo-*ETL* até serem bloqueados na zona de contacto *HTL-ETL* devido ao valor da *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) da *ETL* ser inferior ao da *HTL*. Como, a *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) da *ETL* é ligeiramente superior à da *HTL* as lacunas presentes na *HTL* têm facilidade em transitar da *HTL* para a *ETL*. Quando já se encontram na camada *ETL*, as lacunas têm uma mobilidade muito reduzida, o que provoca uma acumulação significativa de lacunas junto à zona de contacto entre as duas camadas. Este processo faz com que exista um número elevado de colisões entre electrões e lacunas nesta região da *ETL*, dando assim origem a um processo de recombinação e consequentemente de emissão de radiação electromagnética. É por esta razão, que neste tipo de dispositivos não existe uma necessidade óbvia de haver uma camada emissora visto a recombinação dos pares electrão-lacuna ocorrer habitualmente nos primeiros 10 nm da *ETL* a partir da zona de contacto entre as camadas de transporte [15, 17, 18]. Com excepção de alguns casos específicos, estes dispositivos de camada dupla acabam sempre por sacrificar, em parte, algum desempenho e eficiência em prol da simplicidade de fabrico e dos custos de produção [18, 19].

A partir do momento em que um dispositivo *SMOLED* possui três ou mais camadas passa a ser considerado um *SMOLED* multicamada. Apesar destes dispositivos poderem ser estruturados de acordo com o número de camadas que o fabricante desejar, a maior parte dos *SMOLED* são constituídos por três ou cinco camadas. Em ambos os casos, o objectivo de inserir camadas adicionais é diminuir o número de funções que cada camada desempenha aumentando assim o leque de materiais que podem ser utilizados em cada camada. No caso do *SMOLED* de camada tripla (Figura 2.7), existe apenas uma diferença em termos estruturais relativamente ao de camada dupla, que é a adição de uma camada emissora entre as camadas de transporte de lacunas e de electrões. Esta camada emissora é adicionada com o intuito de alterar a zona do dispositivo em que a recombinação dos pares electrão-lacuna ocorre, ficando assim este processo de recombinação limitado a esta camada. Assim sendo, a *ETL* e a *HTL* têm de facilitar a injeção de portadores de carga e ao mesmo tempo apresentar boas propriedades de transporte de electrões e lacunas, respectivamente, enquanto a camada emissora tem apenas de apresentar propriedades electroluminescentes razoáveis. Normalmente, esta

estrutura de camada tripla é utilizada em situações que o material da camada emissora não apresenta excelentes propriedades de transporte de portadores de carga [7, 17, 18].

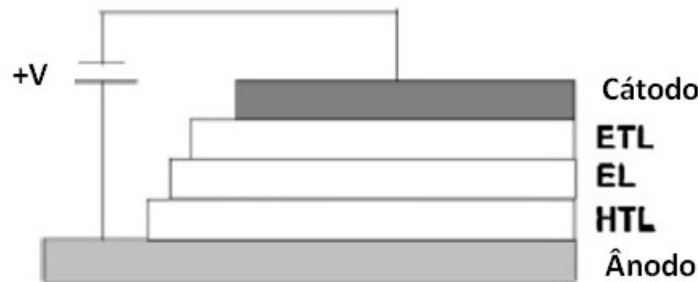


FIGURA 2.7: *SMOLED* de camada tripla [17].

Ao manter a mesma estrutura do *SMOLED* de camada tripla e a esta adicionar duas novas camadas, obtemos um *SMOLED* de cinco camadas (Figura 2.4). Estas novas camadas são inseridas entre um eléctrodo e uma camada de transporte de portadores de carga, e são consideradas camadas de injeção de portadores de carga. Uma destas novas camadas é adicionada entre a *ETL* e o cátodo, sendo denominada *Electron Injection Layer* (*EIL*) ou camada de injeção de electrões, enquanto a sua análoga é adicionada entre a *HTL* e o ânodo e denominada *Hole Injection Layer* (*HIL*) ou camada de injeção de lacunas. Estas camadas têm como função facilitar a injeção de portadores de carga provenientes do cátodo e do ânodo para as respectivas camadas de transporte, enquanto as camadas de transporte passam apenas a ter de apresentar boas propriedades de transporte de portadores de carga. Com a separação de funções entre as camadas de injeção e de transporte, a quantidade de materiais que podem agora ser utilizados em cada uma delas aumenta significativamente. Apesar de a deposição de duas camadas adicionais aumentar o custo de produção em relação aos *SMOLED* de camada tripla, esse custo adicional pode ser contrabalançado através da utilização de materiais mais simples e baratos nas camadas de injeção e transporte de cargas. Além do mais, o objectivo da adição de novas camadas é distribuir funções pelas várias camadas até ao ponto em que cada camada desempenha apenas uma função, e assim facilitar o controlo das características de funcionamento de cada camada e consequentemente melhorar o rendimento e eficiência do dispositivo [7, 17, 18].

2.3.1.1 Eléctrodos e camadas

O ânodo é um eléctrodo cujo material é depositado sobre um substrato de vidro ou de plástico e deve apresentar características como uma elevada condutividade de maneira a diminuir a resistência dos contactos, uma função trabalho alta (e.g. $\phi > 4.1$ eV) para facilitar o processo de injeção de lacunas, uma boa estabilidade térmica e química, transparência ou alta reflectividade dependendo da arquitectura do *OLED*, boa impermeabilidade e boas propriedades de formação de filmes finos [16–18]. De todos os materiais testados como ânodos em dispositivos *OLED*, o de utilização mais comum é o *Indium-Tin-Oxide* ou *ITO* porque possui intrinsecamente grande parte das características referidas anteriormente. Todavia, este material não é ideal porque apresenta uma resistividade de $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, o que limita o fluxo de electrões através deste eléctrodo, e tende a formar uma superfície rugosa quando depositado sob a forma de filme fino. Para homogeneizar esta superfície utilizam-se processos de limpeza química juntamente com a deposição de uma camada injectora ou de transporte de lacunas sobre o ânodo de forma a compensar a rugosidade da superfície do eléctrodo e assim assegurar o bom funcionamento do dispositivo [7, 16–18].

Quanto ao cátodo, é sempre a última camada a ser depositada antes do encapsulamento do *OLED* e é constituído por um material metálico que apresente características como uma elevada condutividade, baixa função trabalho, boa aderência à camada adjacente e uma taxa de degradação baixa. O cátodo é o componente mais sensível à presença de oxigénio e água, e como tal a sua degradação através da perda de electrões (oxidação) é um processo inevitável. É aqui que um bom encapsulamento e fabrico do *OLED* numa atmosfera inerte desempenha um papel muito importante na redução significativa do processo de oxidação do cátodo. Os materiais que apresentam a maior parte das propriedades supramencionadas, e como tal são os mais utilizados no fabrico de *OLEDs*, são o *Ca*, *LiF*, *Al*, *Ag*, *Mg* e/ou combinações dos mesmos.

As camadas de injeção de carga eléctrica *HIL* e *EIL* são camadas de utilização opcional, depositadas adjacientemente aos eléctrodos. Estas camadas têm como função principal facilitar a injeção de portadores de carga e estabilizar a densidade de portadores que fluem através do *OLED*, ou seja, facilitar a passagem desses portadores de carga dos eléctrodos para as camadas de transporte. Adicionalmente, a utilização de uma *HIL* também está relacionada com a compensação da rugosidade da superfície do ânodo [16, 18]. Esta compensação, é um parâmetro muito importante em termos de

condutividade eléctrica, visto a presença de pequenas irregularidades (≥ 20 nm) na superfície do filme fino poderem reduzir a sua condutividade eléctrica drasticamente [21]. As moléculas utilizadas nas *HIL* são frequentemente polímeros orgânicos como o versátil *PEDOT:PSS*, que também pode ser utilizado como *HTL*, ou complexos metálicos como o *CuPc* (*Copper phthalocyanine*) [16, 18, 22]. Já no caso das *EIL*, são utilizados metais com baixas funções trabalho, muito semelhantes aos que são utilizados no cátodo, como por exemplo o *Ca*, *Ba*, *LiF*, *TiO₂*, *Na₂O* e o *Li₂O*. Contudo, a taxa de degradação desta camada é inferior à do cátodo porque este serve como uma protecção [16–18].

As camadas de transporte de portadores de carga *HTL* e *ETL* são camadas adjacentes à camada emissora e como tal desempenham um papel importante no funcionamento do *OLED*. O requisito mínimo para um material poder ser utilizado como camada de transporte é apresentar uma boa condutividade eléctrica (σ) e consequentemente uma boa mobilidade eléctrica (μ_e) para os portadores de carga correspondentes [3, 16]. A equação 2.1 demonstra precisamente a relação existente entre a condutividade e mobilidade eléctricas associada a uma camada semicondutora [23]. Os materiais que constituem as *ETL*, devem apresentar uma mobilidade mínima na ordem dos 10^{-6} cm²V⁻¹s⁻¹ para compensar a das lacunas na *HTL*, que costuma ser uma ou duas ordens de grandeza acima. Caso exista uma diferença muito grande entre a mobilidade dos electrões na *ETL* e a das lacunas na *HTL*, o processo de recombinação dos pares electrão-lacuna vai ocorrer na *ETL* e não na camada emissora (*EML*), prejudicando assim o processo de emissão e consequentemente a eficiência do dispositivo [3, 16, 17].

$$\sigma = nq\mu_e \tag{2.1}$$

sendo n é a densidade dos portadores de carga e q a carga eléctrica dos mesmos.

Apesar de todas estas camadas serem importantes ao funcionamento de um *OLED*, a camada emissora é provavelmente a mais importante devido ao facto da emissão de radiação electromagnética ocorrer a partir desta camada. Como tal, os materiais utilizados nestas camadas têm de apresentar uma boa condutividade para ambos os portadores de carga, por forma a permitir a recombinação dos mesmos na região central da camada emissora. O processo de emissão de radiação electromagnética na camada emissora não está apenas relacionado com os detalhes do processo de recombinação dos portadores de carga, mas também com parâmetros como a espessura da camada emissora e os processos de dissipação da energia absorvida por parte do material. Os materiais utilizados nesta

camada são normalmente polímeros ou oligómeros orgânicos cuja emissão pode advir de processos moleculares ou atômicos [18].

2.3.1.2 Arquiteturas e tipos

Além de ser possível organizar os dispositivos *OLED* em duas famílias distintas, a dos *SMOLEDs* pode ainda ser dividida em vários tipos de dispositivos *OLED* de acordo com vários parâmetros como a arquitetura, o funcionamento, a dopagem e o processo de fabrico. Apesar de existirem vários tipos de *OLEDs*, só existem duas arquiteturas através das quais um *SMOLED* apresenta *EL*: [12, 14]

- *Passive Matrix OLED* com sigla inglesa *PMOLED*;
- *Active Matrix OLED* com sigla inglesa *AMOLED*;

Os *PMOLED* e os *AMOLED* são muito semelhantes em termos de estrutura visto ambos poderem ser constituídos por uma ou mais camadas compreendidas entre dois eléctrodos. A principal diferença entre estas duas arquiteturas é o padrão de deposição dos eléctrodos e a electrónica associada ao dispositivo. Nos *PMOLED*, ambos os eléctrodos são depositados em forma de linhas paralelas separadas por uma distância constante mas em direcções perpendiculares entre eles. Desta forma, é criada uma matriz cujas intersecções são díodos emissores de luz orgânicos controlados por um circuito electrónico exterior ao *SMOLED*. Já nos *AMOLED*, os eléctrodos são depositados uniformemente de forma a criar apenas uma camada uniforme e homogénea. Contudo, entre o ânodo e o substrato é adicionada uma camada de electrónica de processamento em forma de matriz denominada por filme fino de transístores (*Thin Film Transistor* ou *TFT*). Esta camada tem como função controlar todos os parâmetros importantes associados ao processo de emissão de luz por parte dos díodos que constituem o dispositivo *OLED* [11, 15, 24, 25].

Adoptando uma destas duas arquiteturas como base e variando parâmetros como a dopagem, a electrónica de processamento, a estrutura, constituição e número de camadas de cada dispositivo, obtêm-se vários tipos de *SMOLEDs* diferentes: [12, 14]

- *Phosphorescent OLED* com sigla inglesa *PHOLED*;
- *Transparent OLED* com sigla inglesa *TOLED*;
- *Top-emitting OLED*;

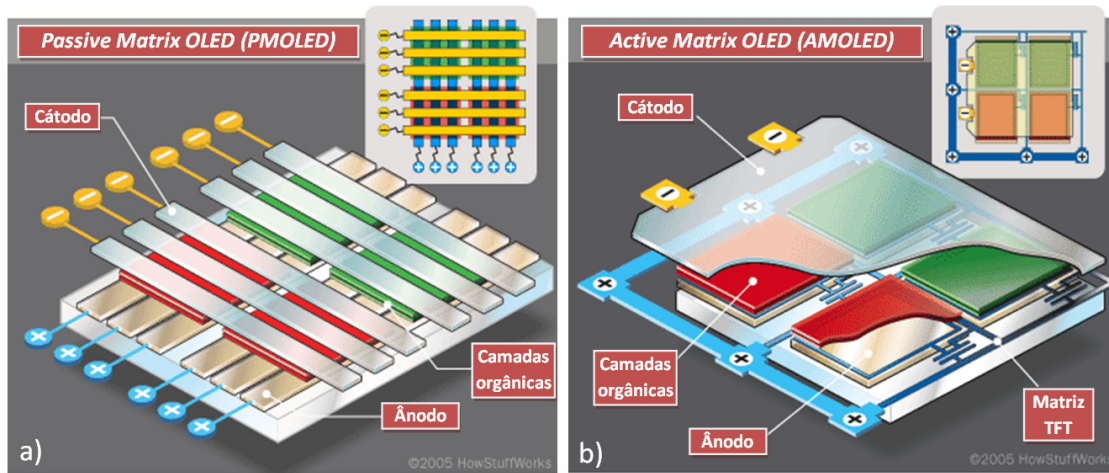


FIGURA 2.8: a) *Passive Matrix OLED* ; b) *Active Matrix OLED* [11].

- *Flexible OLED* com sigla inglesa *FOLED*;
- *White OLED* com sigla inglesa *WOLED*;

Os *PHOLED* são dispositivos da família *SMOLED* que emitem luz pelo mecanismo fosforescente devido à adição de um dopante fosforescente ao material da camada emissora. Neste tipo de dispositivos, os materiais fosforescentes orgânicos utilizados na camada emissora são uma mistura de um dopante com um material hospedeiro. Este material hospedeiro tem, por norma, uma banda de energias proibidas elevada e boas propriedades de transporte de portadores de carga [26]. Estes materiais hospedeiros devem gerar excitações em determinados níveis de energia, permitindo assim ao dopante transformar a energia desses excitações em radiação electromagnética com o comprimento de onda desejado. Apesar dos dispositivos *PHOLED* já apresentarem valores elevados para a eficiência quântica recorrendo a complexos metálicos como o tris(2-phenylpyridine)Iridium ($Ir(ppy)_3$), continuam a ser efectuados esforços para encontrar outros materiais com melhores propriedades [14].

Num *OLED* convencional, a emissão de luz ocorre pela parte inferior do dispositivo devido à existência de um cátodo metálico opaco altamente reflectivo e um ânodo/substrato transparentes, enquanto nos *Top-emitting OLED* (Figura 2.9-b) acontece precisamente o inverso. Estes dispositivos assemelham-se aos restantes *SMOLED* em termos de estrutura e constituição das camadas mas, diferem no princípio de funcionamento, na constituição e nas propriedades do substrato e do cátodo. Como neste tipo de dispositivos a emissão é efectuada pela parte superior, o cátodo metálico tem de ser transparente ou semitransparente e o substrato sobre o qual o ânodo está depositado tem de ser opaco

ou reflectivo. Ainda existe uma variante deste dispositivo, denominada *Inverted Top-emitting OLED*, no qual a emissão de luz continua a ser efectuada pela parte superior do dispositivo, mas a posição dos dois eléctrodos é trocada entre eles. Neste caso, o cátodo é depositado directamente sobre o substrato, podendo ser constituído por um material opaco ou reflectivo como nos restantes *SMOLEDs*, retirando assim a necessidade de utilização de um cátodo metálico transparente. Consequentemente, o ânodo tem de ser transparente ou semitransparente para que possa haver emissão de luz [27, 28].

Relativamente aos *TOLED* (Figura 2.9-a), são dispositivos *SMOLED* que surgiram muito recentemente, tendo apenas sido apresentados os primeiros protótipos por intermédio da *LG* em 2009, com um ecrã de televisão de 15 polegadas, e pela *Samsung* em 2010, com um ecrã para um portátil de 14 polegadas. Estruturalmente, os *TOLED* são muito idênticos aos *Top-emitting OLED*, visto serem constituídos pelas mesmas camadas e poderem adoptar as mesmas duas arquitecturas, o de matriz passiva (*PMOLED*) e o de matriz activa (*AMOLED*). As principais diferenças entre os dois tipos de dispositivos são a transparência do substrato nos *TOLED* (o substrato tem de ser obrigatoriamente opaco nos *Top-emitting OLED*) e as propriedades do material que constitui o eléctrodo que se encontra directamente em contacto com o substrato. Quanto ao princípio de funcionamento e propriedades dos materiais de cada camada mantêm-se ambos inalterados. Assim sendo, estes dispositivos podem atingir um grau de transparência até 85%, que corresponde ao nível de transparência de um dos eléctrodos [29].

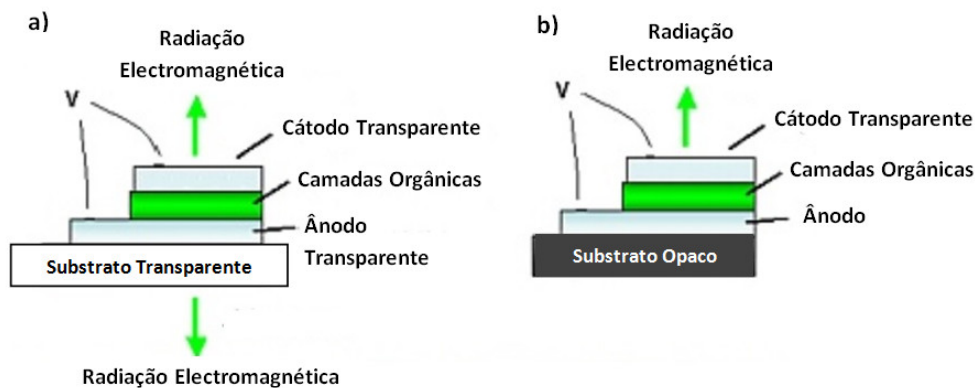


FIGURA 2.9: a) *Transparent OLED* ; b) *Top-emitting OLED* [18].

Os *FOLED* são dispositivos cuja principal característica e diferença dos restantes dispositivos da mesma família é a flexibilidade do substrato onde são depositadas as várias camadas. Esta flexibilidade advém da utilização de um material não rígido, como por exemplo plásticos (i.e. Polietileno Tereftalato ou Polietileno Naftalato) ou folhas

metálicas, em detrimento do uso dos tradicionais substratos de vidro. A utilização de substratos flexíveis em *OLEDs* introduz vantagens como a diminuição dos custos de produção em massa de ecrãs baseados nesta tecnologia, a possibilidade de utilizar ecrãs deste tipo sobre superfícies irregulares e o aumento da durabilidade e longevidade por intermédio de uma maior resistência a colisões [18].

Por fim, os *WOLEDs* são, como o próprio nome indica, dispositivos electroluminescentes que emitem em todos os comprimentos de onda do espectro do visível, ou seja, luz branca. Actualmente, as formas mais comuns de fabricar um destes dispositivos são: depositar três camadas emissoras sucessivas no mesmo *OLED* ou utilizar uma única camada hospedeira (com uma banda de energias proibidas elevada) dopada com dois ou mais materiais fosforescentes. Cada uma destas camadas ou dopantes fosforescentes têm de ser constituídos por um material electroluminescente com emissão num dos três comprimentos de onda correspondentes às regiões do verde, azul e vermelho do espectro electromagnético. Desta forma, ao aplicar uma diferença de potencial específica aos terminais do dispositivo obtém-se a emissão de luz branca [18, 30]. Outra forma de obter emissão de luz branca é fabricar um dispositivo adoptando uma arquitectura *AMOLED*, onde cada píxel é constituído por vários díodos emissores de luz (subpíxeis) que emitem em comprimentos de onda correspondentes às cores verde, azul e vermelho. Devido à proximidade dos díodos que constituem um píxel e à anatomia do olho humano, a emissão combinada dos vários subpíxeis cria a ilusão de emissão de luz branca. Desta forma, variando o número de díodos por píxel, as distâncias entre os mesmos e as tensões a eles aplicadas, é possível obter emissões de 8, 16, 24 e 32 *bit* que correspondem a uma gama de 256, 65 mil, 16 milhões e 4 mil milhões cores respectivamente [15, 18, 30]. Como este tipo de dispositivos surgiu muito recentemente, a procura por novos materiais que permitam o fabrico de estruturas mais simples, económicas e com melhores desempenhos continua a aumentar.

2.3.2 Polymer OLED

A outra face da moeda em termos de *OLED* são os *P-OLED*. Estes dispositivos são muito diferentes dos *SMOLED* em termos de estrutura, número de camadas e constituição das mesmas. Os *P-OLED* estão, por norma, limitados a duas camadas e dois eléctrodos devido às dificuldades acrescidas na deposição de camadas pelo processo de revestimento por centrifugação [7]. Esta limitação é provocada por incompatibilidades químicas entre

os materiais utilizados em camadas adjacentes. Uma medida que permite contornar esta limitação dos *P-OLED* é o uso de misturas de matrizes de polímeros com moléculas de transporte na mesma camada. No entanto, a mobilidade eléctrica das cargas diminui significativamente, podendo vir a comprometer a eficiência do dispositivo através da menor taxa de recombinação de pares electrão-lacuna. Relativamente ao funcionamento, os *P-OLEDs* necessitam de tensões de polarização inferiores às dos restantes dispositivos análogos graças à utilização de polímeros com funções trabalho adequadas como camadas injectoras de carga. Como consequência, as camadas de polímeros têm de ser mais versáteis e desempenhar várias funções paralelamente, limitando significativamente a quantidade de materiais que podem ser utilizados no fabrico do *P-OLED*. Todavia, esta desvantagem é compensada pelo reduzido custo de produção resultante da deposição de menos de camadas [7, 18].

2.4 Princípio de funcionamento

Como já foi mencionado anteriormente, um *OLED* é um dispositivo que emite radiação electromagnética pelo processo de emissão de estado sólido denominado electroluminescência. Logo, o processo de emissão não depende de nenhum factor externo ao dispositivo (i.e. retroiluminação) e apenas requer excitação eléctrica aos terminais do mesmo para estabelecer um movimento orientado de carga eléctrica (corrente eléctrica) através do dispositivo. Por estas razões, os *OLEDs* são dispositivos que necessitam de baixas correntes e tensões de polarização para funcionarem devidamente.

Para obter um *OLED* funcional o primeiro passo a tomar é aplicar uma diferença de potencial aos terminais do mesmo para polarizá-lo, por forma a originar um movimento orientado de portadores de carga eléctrica negativa (electrões) no sentido cátodo-ânodo. Devido à diferença de potencial estabelecida aos terminais do dispositivo os electrões das camadas *EML*, *HTL* e *HIL* vão ser removidos das mesmas para a camada seguinte e assim sucessivamente até atingirem o ânodo e serem reinjectadas através do cátodo. A remoção de um electrão de uma destas camadas modifica o comportamento colectivo dos electrões que nela permaneceram. Os físicos, para simplificar a descrição do comportamento de bandas quase cheias, introduziram o conceito de lacuna (*hole*), uma partícula de carga positiva que surge numa banda quando um electrão é promovido energeticamente para outra. Logo, para efeitos de simplicidade, pode-se afirmar que quando um electrão é removido da camada *EML* para a camada *HTL* é o mesmo que afirmar que um portador

de carga h^+ com carga eléctrica positiva igual à do electrão (lacuna) se deslocou da *HTL* para a *EML*.

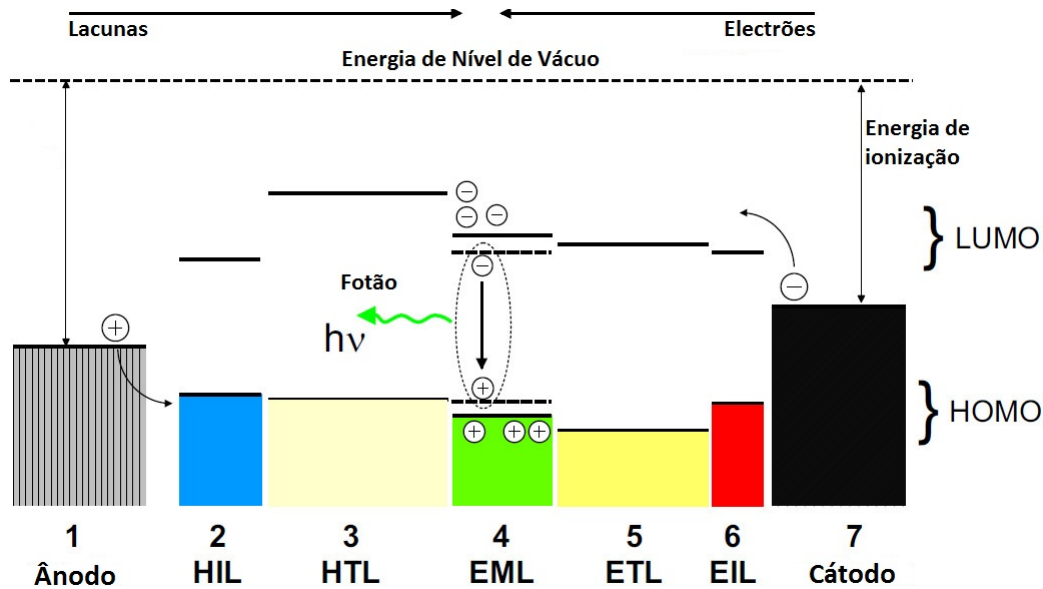


FIGURA 2.10: Esquema energético favorável ao processo de electroluminescência num *OLED* [7].

Desta forma, pode-se considerar que num *OLED* existem dois portadores de carga, que se movimentam em sentidos contrários e que vão atravessar as várias camadas existentes entre os eléctrodos e a camada emissora até se encontrarem na região central da camada emissora para o processo de recombinação como ilustrado na figura 2.10. Este processo de recombinação de pares electrão-lacuna gera uma grande quantidade de excitações cujo decaimento origina, de acordo com a lei da conservação da energia, a dissipação de energia excedentária sob a forma de emissão de radiação electromagnética (fótons) (figura 2.10). Cada processo de recombinação origina um excitação com energia diferente e como tal, o processo de decaimento vai originar a emissão de fótons com diferentes energias, ou seja, com diferentes comprimentos de onda [3, 6, 17, 28]. Desta forma, fótons com diferentes comprimentos de onda emitidos pelo *OLED* vão ser percebidas pelo olho humano como cores, graças a células específicas (cones) presentes na retina humana [31]. A dependência da energia de um fóton com o comprimento de onda ou com a frequência pode ser constatada através da equação 2.2 [32].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.2)$$

onde E é a energia de um fóton, h a constante de *Planck*, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda do fóton emitido.

2.5 Propriedades eléctricas e electro-ópticas

Como já vimos anteriormente um *OLED* é constituído por uma matriz de díodos emissores de luz e como tal, as características eléctricas e electro-ópticas de cada díodo estão associadas ao funcionamento do *OLED*. Cada um destes díodos possui uma curva corrente-tensão, ou curva I - V , característica (figura 2.11), que está directamente relacionada com a sua capacidade de emissão de radiação electromagnética.

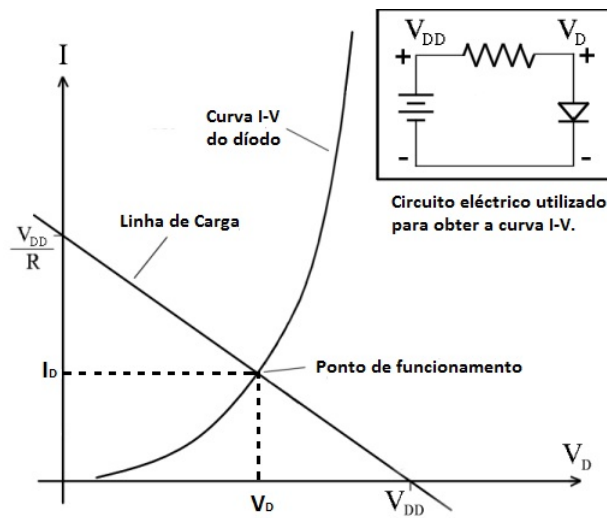


FIGURA 2.11: Curva I - V característica de um díodo real [33].

Em termos de propriedades eléctricas, a mais importante é a curva I - V característica de cada díodo emissor de luz. A sua análise permite avaliar a relação entre a corrente eléctrica que atravessa o dispositivo e a diferença de potencial aplicada aos terminais do mesmo. A partir desta curva pode-se retirar informações sobre os parâmetros básicos do dispositivo como a resistência eléctrica e o ponto de funcionamento. Como na realidade, um *OLED* pode ser considerado uma heterojunção, a forma da curva I - V de um destes dispositivos, varia, essencialmente, de acordo com as funções trabalho e condutividade dos materiais utilizados nas diferentes camadas. Ainda é possível determinar a curva densidade de corrente-tensão ou curva J - V a partir da curva I - V . Como existem díodos emissores de luz com áreas activas diferentes nos *OLEDs* fabricados, a determinação da curva J - V é muito importante porque permite retirar informação sobre a relação entre a área activa de um díodo emissor de luz e a sua electroluminescência [33].

Em termos de propriedades electro-ópticas do *OLED*, a mais importante é a electroluminescência. Isto porque, o simples facto de ser possível observar a emissão de radiação electromagnética por parte do dispositivo é o primeiro indicativo do bom funcionamento do mesmo. Como a maior parte dos *OLEDs* que emitem radiação electromagnética na região do visível são utilizados em monitores ou em iluminação artificial é necessário quantificar a sua emissão. É aqui que entra outra propriedade electro-óptica, o cálculo da eficiência quântica externa do dispositivo. Como, em termos de emissão, os *OLEDs* podem ser considerados superfícies emisoras Lambertianas, estes vão apresentar uma radiância uniforme em todas as direcções [34]. Desta forma, a eficiência quântica de um *OLED* pode ser definida como a razão entre o número de fótons emitidos pelo mesmo e o número de cargas injectadas por unidade de área e de tempo. Para um *OLED* monocromático com apenas uma camada emissora, como os que foram fabricados no âmbito deste Projecto de Mestrado, a eficiência quântica externa pode ser calculada da seguinte forma [35]:

$$\eta_{q \text{ externo}} = \frac{e}{J} S \xi \int_{\lambda} S_{\text{OLED}}(\lambda) \eta_{\text{rad}}^*(\lambda) \eta_{\text{out}}(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

onde e é a carga elementar do electrão, J a densidade de corrente, S o número de decaimentos de excitações por unidade de tempo e área, ξ a taxa de formação de estados singleto/triplete, λ é o comprimento de onda, $S_{\text{OLED}}(\lambda)$ é o espectro de emissão normalizado dependente do comprimento de onda, $\eta_{\text{rad}}^*(\lambda)$ é a eficiência radiativa eficaz do emissor e $\eta_{\text{out}}(\lambda)$ a taxa de fótons que abandona o dispositivo pela superfície da área activa.

Normalmente, a caracterização eléctrica do *OLED* é sempre realizada antes da electro-óptica. Isto porque, um *OLED* funcional deve apresentar electroluminescência perceptível ao olho humano à medida que é realizada a caracterização eléctrica. O olho humano é uma boa ferramenta para analisar se a electroluminescência de um *OLED* numa sala escura é significativa porque é capaz de perceber a incidência de 5 a 9 fótons num intervalo de 100 *ms* como luz [31]. Caso seja detectada algum tipo de emissão, mesmo que muito fraca, a caracterização electro-óptica é levada a cabo. O espectro de electroluminescência é essencialmente um gráfico do número de fótons emitidos pelo *OLED* em função do comprimento de onda. Como, a electroluminescência está directamente associada ao número de decaimentos de excitações, que por sua vez está associado ao número de electrões injectados no cátodo, são retirados vários espectros para várias

correntes elétricas. Desta forma, é possível determinar para que correntes de polarização a emissão do *OLED* é máxima e assim extrapolar informação sobre se este pode ou não ser otimizado [23, 35]. Na figura 2.12 apresenta-se um exemplo do espectro de electroluminescência do *OLED* fabricado por *Tang et al.* em 1987 [6].

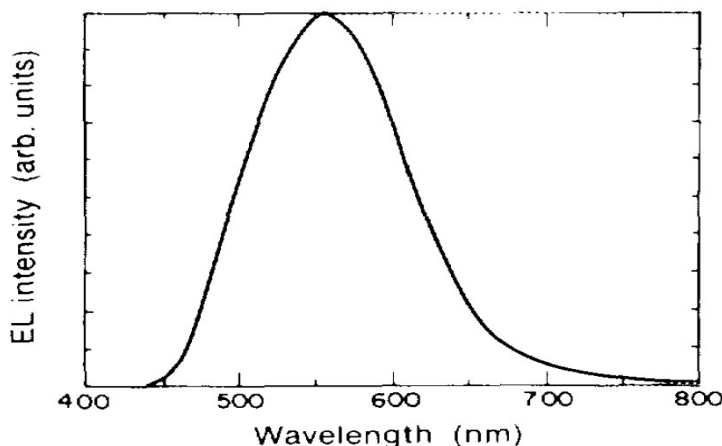


FIGURA 2.12: Espectro de electroluminescência de um *OLED* com estrutura *ITO/diamina/Alq3/Mg:Ag* [6].

Examinando o espectro apresentado na figura 2.12 comprova-se que o máximo da emissão deste *OLED* é verificado para o comprimento de onda 550 nm , o que corresponderia à cor verde. No entanto, este *OLED* não emite apenas nesse comprimento de onda mas sim no intervalo entre 450 nm e os 700 nm com diferentes intensidades dando origem a uma emissão mista que corresponde a uma cor verde-amarelada. Esta emissão não é a ideal para as aplicações mais modernas dos *OLEDs* porque não corresponde a uma cor pura mas sim a uma cor com traços significativos de outras. Como tal, a emissão desejada para estes dispositivos é uma emissão mais localizada e específica que corresponda a um intervalo de comprimentos de onda mais reduzido. Foi através desta necessidade e das propriedades ópticas dos próprios Lantanídeos que surgiu a hipótese de utilizar compostos de coordenação com Lantanídeos como camadas emissoras no fabrico de *OLEDs*.

2.6 Compostos de coordenação com Lantanídeos para aplicação em camadas emissoras

Como já foi referido anteriormente, as camadas emissoras dos *OLEDs* são as camadas onde é originado o processo de emissão radiativa. Como tal, a principal característica que um material tem de apresentar é uma luminescência significativa. Apesar de existirem

vários tipos de luminescência (tabela 2.1, [16]) originados por processos diferentes, a luminescência de cada material vai variar de acordo com parâmetros como a constituição, a conformação e a própria estrutura molecular tridimensional do composto. Um exemplo de como a constituição da molécula pode alterar a luminescência de um material é o facto da presença de átomos pesados num composto alterar a eficiência dos processos radiativos. Em alguns compostos, a presença de átomos pesados foi até directamente relacionada ao aumento da sua fotoluminescência [36].

Tipo de Luminescência	Definição	Exemplos
Radiação de corpo negro	Emissão radiativa associada à temperatura de um corpo	Sol, lâmpada de filamento tungsténio
Fotoluminescência	Emissão radiativa originada por estimulação electromagnética do material	Lâmpada fluorescente de fósforo, compostos de coordenação com Lantanídeos
Cátodoluminescência	Emissão radiativa originada pela incidência de electrões altamente energéticos provenientes do vácuo sobre o material	Monitor de tubos de raios catódicos
Electroluminescência	Emissão radiativa originada pela excitação eléctrica do material	<i>LED, OLED</i>

TABELA 2.1: Tipos de luminescência.

Os materiais orgânicos utilizados nas camadas emissoras de *OLEDs* podem emitir radiação electromagnética por dois processos distintos, atómicos ou moleculares. Quando a emissão é de origem atómica, é necessária a presença de um átomo cujas transições electrónicas inter/intra-orbitais originem processos de relaxação radiativos. Por outro lado, apesar do processo de emissão molecular também necessitar frequentemente da presença de um ou mais átomos pesados, a emissão não é originada nas orbitais atómicas desses átomos mas sim nas orbitais moleculares [36].

Tendo em consideração toda a informação previamente recolhida e posteriormente apresentada no tópico 2.6, decidiu-se que todos os novos materiais sintetizados no âmbito deste Projecto de Mestrado seriam compostos de coordenação orgânicos com a presença de átomos pesados conhecidos como Lantanídeos ou terras raras. Desta forma, as suas principais propriedades ópticas e magnéticas são referidas ao longo dos próximos subcapítulos de forma a enquadrar a utilização de compostos de coordenação orgânicos com

Lantanídeos em camadas emissoras de *OLEDs*. É ainda importante salientar que apesar de todos pertencerem ao grupo das terras raras, cada um possui propriedades ópticas e magnéticas diferentes, que quando aplicados a camadas emissoras de *OLEDs* podem servir diferentes propósitos [37].

2.6.1 Propriedades ópticas

Os Lantanídeos são um grupo de quinze elementos consecutivos da tabela periódica, compreendidos entre o Lantânio (La^{3+}) e o Lutécio (Lu^{3+}), com números atômicos entre $Z=57$ e $Z=71$. Todos eles apresentam características químicas muito semelhantes devido à blindagem dos electrões de valência da orbital $4f$ por parte das orbitais $5s^2$ e $5p^6$ [38]. É esta característica que está na base das propriedades químicas e ópticas apresentadas por estes iões metálicos. À excepção do Lantânio e do Lutécio, todos os Lantanídeos são luminescentes, sendo o processo de emissão radiativa resultante de transições electrónicas intra-orbitais $4f-4f$. Estas transições electrónicas dão origem a bandas de emissão (picos de intensidade dos espectros de emissão que correspondem a uma transição electrónica) estreitas e bem definidas porque a orbital $4f$ não participa no processo de coordenação molecular. Esta função é desempenhada pelas duas orbitais exteriores à $4f$. Apesar da maior parte dos Lantanídeos ser luminescente, a sua emissão não se concentra apenas numa região do espectro electromagnético mas sim em várias, variando desde as regiões do ultravioleta (Gd^{3+}) e visível (Ce^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+}) ao infravermelho (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}). Associada a esta emissão estão parâmetros como a capacidade de absorção energética e o tempo de decaimento da relaxação dos estados electrónicos excitados [37, 38].

Como o estado electrónico mais estável para estes elementos é o de ião trivalente positivo, os Lantanídeos encontram-se sempre coordenados com moléculas orgânicas ou inorgânicas, normalmente através de 8 ligações de coordenação. Estas coordenações trazem, na maior parte das vezes, benefícios associados aos processos de absorção e relaxação radiativa ou térmica dessa energia absorvida (tabela 2.2 [36]). Apesar dos Lantanídeos poderem relaxar energia absorvida sob os processos fluorescentes, fosforescentes ou uma combinação de ambos, a sua coordenação com outras moléculas pode exacerbar, diminuir ou mesmo cessar esse tipo de comportamento [37–39].

Foram precisamente estas alterações dos processos radiativos e térmicos que se pretendeu reproduzir para alguns Lantanídeos, coordenando-os com moléculas orgânicas. Ao

Processo	Transição	Mudança na Multiplicidade	Escala de tempo (s)
Fluorescência	Radiativa ($S_1 \rightarrow S_0$)	0	10^{-8}
Conversão interna (CI)	Não radiativa ($S_1 \rightarrow S_0$)	0	$10^{-8} - 10^{-12}$
Cruzamento inter-sistemas (CIS)	Não radiativa ($S_1 \rightarrow T_1$)	1	$10^{-12} - 10^{-6}$
	Não radiativa ($T_1 \rightarrow S_0$)	1	$10^{-8} - 10^{-3}$
Fosforescência	Radiativa ($T_1 \rightarrow S_0$)	1	$10^{-3} - 10$

TABELA 2.2: Processos de relaxação térmicos e radiativos, respectivas variações de multiplicidade e escala temporal.

coordenar os Lantanídeos com moléculas orgânicas de médio porte procurou-se aumentar a absorção energética do composto de coordenação e maximizar a transferência dessa energia para o Lantanídeo, estimulando assim a sua emissão. Visou-se precisamente, aumentar a energia absorvida e transferida pelos ligandos para o Lantanídeo e diminuir a quantidade de energia relaxada sob processos não radiativos nas transferências de energia *CI* e *CIS*. Tentou-se também diminuir a energia relaxada sob a forma de processos radiativos e não-radiativos por parte do ligando. No entanto, a eficácia destes processos e a sua relação com a emissão do composto, são fortemente dependentes do alinhamento energético dos primeiros estados electrónicos excitados singleto (S_1) e tripleto (T_1) dos ligandos com os estados electrónicos excitados da orbital $4f$ do Lantanídeo (figura 2.13). Os diferentes processos de absorção, transmissão e emissão de radiação electromagnética serão abordados com maior profundidade nos subcapítulos 2.6.1.1 e 2.6.1.2 com o intuito de facilitar a compreensão do comportamento óptico dos compostos de coordenação com Lantanídeos.

2.6.1.1 Processos de absorção e transmissão de energia

A absorção de radiação por parte de um determinado material é um processo de interacção entre a radiação e a matéria que pode ser definido como a transformação da radiação electromagnética incidente noutro tipo de energia (e.g. térmica). Um fenómeno de absorção electrónica isolado é verificado sempre que um fóton com uma determinada energia incide num determinado material e a sua energia é absorvida por um electrão

situado numa orbital atômica ou molecular. Desta forma, a energia total do electrão aumenta e, como consequência, o electrão afasta-se fisicamente do núcleo do átomo. Em termos análogos, considera-se que o electrão transita do estado fundamental (S_0) para um dos estados vibracionais do estado electrónico excitado mais energético (e.g. S_1 ou S_2) (figura 2.13). Contudo, esta transição não tem repercussões algumas no momento angular de spin (m_s) do electrão. Este electrão permanece neste estado até a energia por ele absorvida ser relaxada pelo próprio átomo ou molécula sob a forma de um processo radiativo (fluorescência ou fosforescência) ou não radiativo (conversão interna, cruzamento inter-sistemas e *quenching*). Todavia, em compostos de coordenação, a energia excedentária pode ainda ser transferida do estado tripleto de um átomo ou molécula dador para um átomo ou molécula aceitador através de processos de transferência de energia radiativa, *Dexter* ou *Förster* [16, 36, 40, 41].

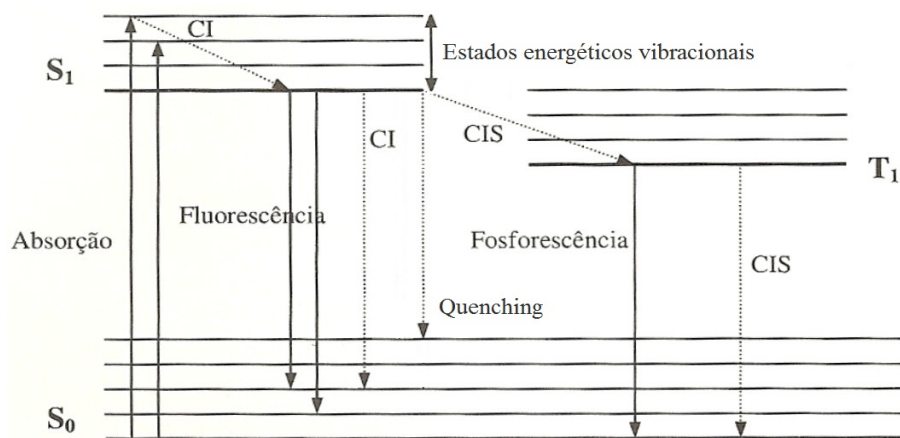


FIGURA 2.13: Diagrama de *Jablonski* ilustrando os processos de relaxação radiativos e não radiativos de uma dada molécula [36].

A conversão interna ou relaxação vibracional ocorre quando a energia absorvida pela molécula permite ao electrão que efectuou a transição $S_0 \rightarrow S_1$ atingir rapidamente os níveis energéticos vibracionais de S_1 e conseqüentemente decair para o nível vibracional fundamental de S_1 ou para estados vibracionais de S_0 [36]. O cruzamento inter-sistemas consiste na relaxação de energia entre um estado singlete e outro tripleto através de uma transição $S_1 \rightarrow T_1$, que apesar de ser proibida pelas regras de selecção de spin, acontece com elevada eficácia em situações específicas [36]. O terceiro processo de relaxação não radiativo é o *quenching*, que por sua vez consiste na transição do nível vibracional fundamental de S_1 para o estado vibracional mais energético de S_0 . Este último processo é um dos grandes responsáveis pela ausência de fluorescência de uma molécula. Contudo, no caso particular dos compostos de coordenação sintetizados no âmbito deste Projecto

de Mestrado, os processos de *quenching* associados aos ligandos previnem a emissão do mesmo o que por sua vez origina uma emissão mais pura do Lantanídeo [16, 36, 40].

O processo de *Dexter* consiste na transferência de um electrão entre uma molécula dadora e uma aceitadora, separadas por uma distância de 10 a 20 Å, de acordo com uma taxa de transferência proporcional a $e^{-\alpha R}$, onde α é uma constante e R a distância intermolecular. Quanto ao processo *Förster*, consiste na transferência de energia de acordo com uma taxa de transferência $\frac{1}{R^6}$ entre duas moléculas separadas por uma distância entre 50 a 100 Å através de uma interacção dipolo-dipolo. Por fim, a transferência de energia radiativa entre duas moléculas ocorre quando uma delas emite um fotão pelo processo fluorescente ou fosforescente e esse fotão é absorvido pela outra molécula [16].

Observando as figuras 2.13 e 2.14 é então possível depreender que todo o processo de excitação electrónica que ocorre numa molécula, desde a absorção de energia até a relaxação da mesma, é um processo localizado onde a energia absorvida pode ser dissipada de várias formas. Contudo, quando uma molécula é coordenada com um Lantanídeo, a maior parte da energia absorvida por essas moléculas (ligandos) não é relaxada como ilustrado na figura 2.13, sendo transferida para o Lantanídeo através de processos de transferência de energia radiativa, *Dexter*, *Förster* (figura 2.14). A este processo global dá-se o nome de sensitização. Como consequência, cria-se uma sinergia entre os ligandos (dadores) e o Lantanídeo (aceitador) em que os ligandos funcionam como uma "antena", captando uma grande quantidade de energia e transferindo-a para o Lantanídeo. Esta sinergia criada entre o ligando orgânico e o Lantanídeo faz uso da grande eficiência de absorção dos ligandos orgânicos e da emissão característica dos iões Ln^{3+} . Escusado será dizer que este processo de sensitização é muito mais eficiente do que a excitação directa do Ln^{3+} ou de um composto de coordenação inorgânico com Lantanídeos [42–50].

2.6.1.2 Processos radiativos

Como já foi visto anteriormente, existem dois processos radiativos de relaxação de energia de estados electrónicos excitados denominados fluorescência e fosforescência. Estes dois processos são um tipo de luminescência denominado fotoluminescência, sendo observados quando um material fotoluminescente é estimulado electromagneticamente. Apesar de na maior parte das vezes serem processos indistinguíveis (à excepção de alguns processos de fosforescência) ao olho humano, não o são a instrumentos cuja resposta temporal é superior. Isto só se verifica porque o processo de fluorescência ocorre num intervalo

de tempo até 10^{-8} segundos depois da excitação enquanto o de fosforescência tem um duração típica entre os 10^{-3} e 10 segundos depois da excitação [36].

A fluorescência pode ser definida como um fenómeno espontâneo de emissão de radiação electromagnética que resulta da transição electrónica do primeiro estado singleto excitado para um dos vários estados vibracionais do estado fundamental da molécula. Associado a este processo de excitação electrónica está um intervalo de tempo denominado tempo de vida ou decaimento, durante o qual, o electrão absorve energia, efectua a transição $S_0 \rightarrow S_1$, perde parte dessa energia pelo processo *CI* voltando para o estado fundamental de S_1 e por fim efectua uma transição $S_1 \rightarrow S_0$. Esta última transição origina a perda de uma determinada quantidade de energia que por sua vez dá origem à emissão de um fóton com comprimento de onda inversamente proporcional à energia relaxada (eq 2.2). Neste tipo de emissão, os núcleos atómicos dos átomos envolvidos permanecem a uma distância constante durante todo o processo de excitação electrónica, obedecendo desta forma à lei de *Frank-Condon*. O rendimento quântico deste processo pode ser definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. No entanto, o cálculo experimental do rendimento quântico da fluorescência (Φ_F) pode ser efectuado de várias formas, sendo uma delas através da equação 2.4 [36].

$$\Phi_F = \frac{k_F}{\sum_i k_i} = \frac{k_F}{(k_F + k_{CI} + k_{CIS})} \quad (2.4)$$

onde k_F é a velocidade do processo de desactivação para os processos relaxativos de fluorescência, k_{CI} é a velocidade do processo de desactivação para os processos relaxativos por conversão interna e k_{CIS} é a velocidade do processo de desactivação para os processos relaxativos por cruzamento inter-sistemas.

A fosforescência é um fenómeno de emissão radiativa resultante de uma transição electrónica entre o estado vibracional mais baixo do estado tripleto e qualquer um dos estados vibracionais do estado singleto fundamental. Como foi mencionado anteriormente, o processo de fosforescência é muito atrasado no tempo em relação ao da fluorescência por resultar de uma transição electrónica proibida pelas regras de spin. Isto porque, quando um electrão transita da T_1 para a S_0 é acompanhado por uma inversão de spin e consequentemente alteração de multiplicidade (ver tabela 2.2). Apesar desta transição dar origem a uma inversão de spin proibida e por consequência ser um acontecimento de baixa probabilidade, a presença de uma forte interacção spin-orbital no composto é suficiente para alterar esta tendência. Felizmente, o simples facto de se introduzir um

átomo pesado numa molécula ou composto de coordenação origina uma forte interação spin-orbital. Desta forma, a emissão fosforescente resultante desta transição electrónica proibida passa a ter uma intensidade significativa. Tal como para a fluorescência, o rendimento pode ser calculado recorrendo a espectros de outros compostos fosforescentes com emissão muito semelhante como elemento de comparação. Uma das equações que podem ser utilizadas para calcular a eficiência quântica de um material fosforescente (Φ_{total}) é a equação 2.5 [36, 42].

$$\Phi_{\text{total}} = \left(\frac{1 - r_{\text{st}}}{1 - r_x} \right) \times \left(\frac{A_x}{A_{\text{st}}} \right) \times \phi_{\text{st}} \quad (2.5)$$

onde r_{st} e r_x são as reflectâncias difusas do composto a ser estudado e do composto de referência, A_{st} e A_x as áreas dos espectros de emissão do composto a ser estudado e do composto de referência e por fim ϕ_{st} que é o rendimento quântico do composto de referência.

Após alguma pesquisa bibliográfica, concluiu-se que os Lantanídeos que apresentam melhores eficiências quânticas na relaxação de energia sobre processos radiativos nas regiões do espectro eletromagnético correspondentes ao vermelho, verde e azul eram o Európio, o Têrbio e o Túlio, respectivamente [37, 42-51]. A seguir, são explanados os processos através dos quais os compostos de coordenação com Európio e Têrbio emitem radiação electromagnética.

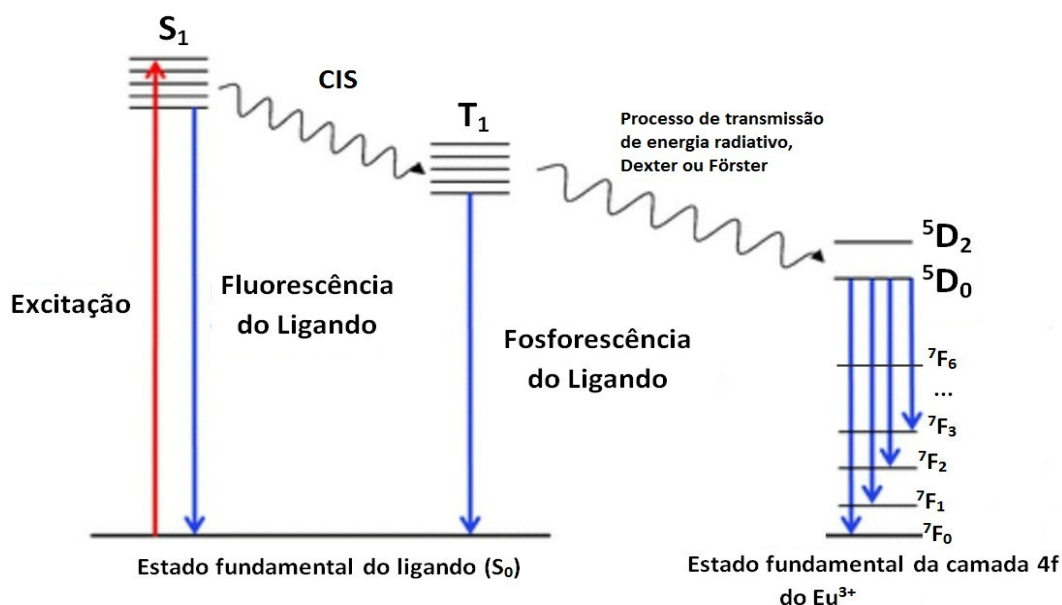


FIGURA 2.14: Processo de luminescência de um composto de coordenação com Európio [39].

O processo de relaxação radiativo da energia absorvida por estes compostos de coordenação de Európio e Têrbio, ilustrados nas figuras 2.14 e 2.15, começa pela absorção de energia por parte dos ligandos. Esta, pode ser de origem radiativa ou eléctrica conforme a excitação. Em qualquer dos casos, o ligando absorve energia que faz com que os electrões dos átomos presentes nas moléculas dos ligandos abandonem o estado fundamental S_0 e transitem para os estados electrónicos excitados S_1 , S_2 , S_J dos mesmos. Os electrões que transitarem de S_1 para S_0 vão dar origem à emissão fluorescente do ligando. Os que não efectuarem esta transição, vão transitar para o estado T_1 através de processos *CIS*. Os electrões que transitarem do estado T_1 para o S_0 vão dar origem à emissão fosforescente do ligando. Os que não efectuarem esta transição, transferem a sua energia ou transitam mesmo de uma orbital de um átomo do ligando para a camada sub-orbital 5D_J da camada *4f* do Lantanídeo através dos processos de transmissão de energia radiativos, *Dexter* ou *Förster*. Na realidade, os estados electrónicos 5D_J podem ser considerados estados vibracionais do estado tripleto do Lantanídeo. Quando os electrões remanescentes transitam dos estados 5D_0 (Európio) ou 5D_4 (Têrbio) para um dos estados vibracionais do estado fundamental da camada *4f* do Lantanídeo, sofrem uma inversão de spin [51]. Como foi mencionado anteriormente, a transição de um electrão de um estado tripleto para um singlete origina um processo de relaxação de energia radiativo denominado fosforescência [36, 51]. Posto isto, pode-se concluir que caso haja complexação e a emissão observada seja característica do Lantanídeo, os compostos de coordenação sintetizados no âmbito deste Projecto de Mestrado são todos fosforescentes [51]. Contudo, a intensidade do processo radiativo dos compostos de coordenação sintetizados é fortemente dependente da boa sensitização do Lantanídeo.

O esquema relativo à relaxação de energia sob processos radiativos dos compostos de coordenação com Túlio não é aqui apresentado porque não foi possível observar fotoluminescência para os vários compostos de coordenação com Túlio sintetizados.

2.6.2 Propriedades magnéticas

Os compostos de coordenação com Lantanídeos não costumam apresentar propriedades magnéticas tão extravagantes como as suas propriedades ópticas. Contudo, quando se estruturam de acordo com algumas formas específicas (i.e. monómeros, dímeros, polímeros) podem exibir comportamentos magnéticos mais exóticos de elevado interesse científico.

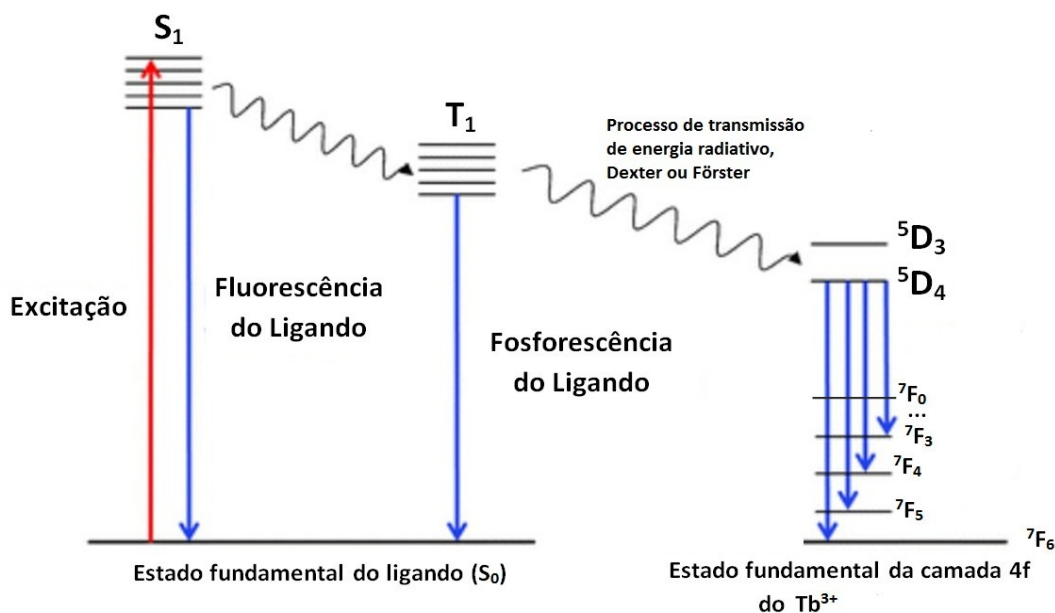


FIGURA 2.15: Processo de luminescência de um composto de coordenação com Tértbio [39].

Desta forma, são introduzidos alguns conceitos necessários ao estudo e caracterização magnética deste tipo de compostos de coordenação.

2.6.2.1 Conceitos básicos de magnetismo

A susceptibilidade magnética (χ) é uma grandeza adimensional que quantifica o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético. Esta grandeza pode ser expressa em termos molares ($\chi_m = \chi V_m$) ou mássicos ($\chi_g = \frac{\chi}{\rho}$) e relaciona-se com a Magnetização \vec{M} e com o campo magnético \vec{H} da seguinte forma:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.6)$$

A determinação experimental desta grandeza é muito importante para a caracterização da natureza magnética do material. Quando um material possui uma susceptibilidade magnética menor que zero significa que esse material tem um comportamento diamagnético enquanto que a um material que possui uma susceptibilidade magnética maior que zero atribui-se um comportamento paramagnético. A verificação deste tipo de comportamentos magnéticos nunca dispensa a aplicação de um campo magnético externo ao material. Além destes dois comportamentos magnéticos, os materiais ainda podem exibir outros tipos de comportamentos como o ferromagnético, anti-ferromagnético e ferri-magnético. Nestes casos, o próprio material já apresenta uma tendência para alinhar

os momentos magnéticos de cada átomo mesmo sem estar a ser aplicado um campo magnético externo ao material.

O diamagnetismo é uma forma de magnetismo inerente a todos os materiais e só pode ser observada na situação em que é aplicado um campo magnético externo (\vec{B}) a um dado material. Quando esse campo é aplicado, os momentos magnéticos dos átomos alinham-se parcialmente no sentido oposto ao do campo. Desta forma, a susceptibilidade de qualquer material pode ser calculada somando a contribuição diamagnética e a paramagnética como pode ser observado na equação 2.7. Os materiais classificados como diamagnéticos ($\chi < 0$) não possuem uma componente paramagnética ($\chi_{\text{paramagnético}} = 0$).

$$\chi = \chi_{\text{diamagnético}} + \chi_{\text{paramagnético}} \quad (2.7)$$

O paramagnetismo é a outra forma de comportamento magnético potenciado pela aplicação de um campo magnético externo, no qual os momentos magnéticos dos átomos do material alinham-se de acordo com o sentido do campo magnético aplicado (figura 2.16 b)). A partir do momento em que o campo magnético deixa de ser aplicado os momentos magnéticos dos átomos desalinham-se de novo devido à alteração da orientação dos spins dos electrões causada pela agitação térmica. Para um material exibir este tipo de comportamento é necessário possuir uma componente paramagnética suficientemente elevada para compensar a contribuição diamagnética do material, ou seja, $\chi_{\text{paramagnético}} > |\chi_{\text{diamagnético}}|$.

O ferromagnetismo é talvez a forma de magnetismo mais conhecida do ponto de vista empírico devido à banalização de objectos como os ímans. Os materiais ferromagnéticos são formados por pequenos domínios de magnetização em que os momentos magnéticos se encontram alinhados sem a aplicação de um campo magnético (figura 2.16 a)). Quando se aplica um campo magnético ao material, os domínios tendem a alinhar-se de acordo com o sentido do campo aplicado (figura 2.16 b)).

O ferromagnetismo distingue-se do paramagnetismo na medida em que os átomos pelos quais são constituídos os materiais ferromagnéticos têm a capacidade de manter o alinhamento do momento magnético mesmo após a interrupção da aplicação de campo magnético. Quando um material apresenta um comportamento ferromagnético apenas a baixas temperaturas, o aumento da temperatura faz com que os momentos magnéticos se comecem a desalinhar e acima de uma certa temperatura (temperatura de *Curie*) esse material passa a exibir um comportamento paramagnético.

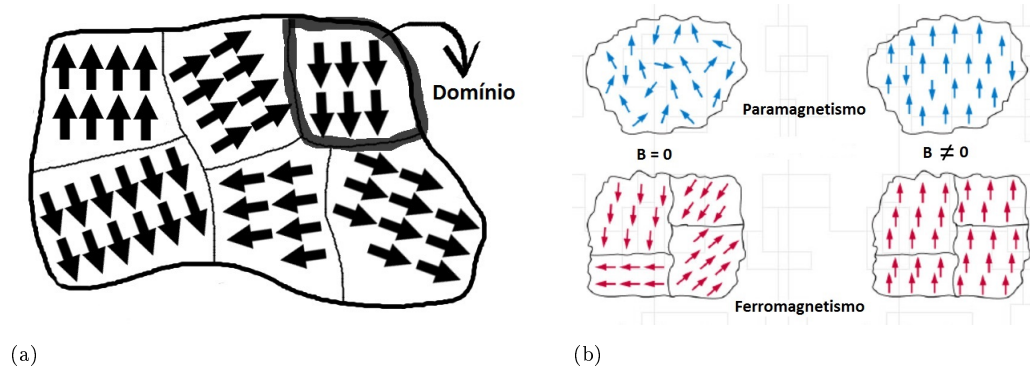


FIGURA 2.16: a) Domínios magnéticos presentes num material ferromagnético [52].
 b) Orientação dos momentos magnéticos de um dado material nas situações em que o campo magnético é nulo e não nulo [53].

O anti-ferromagnetismo é um tipo de magnetismo onde a soma do momento magnético total do material é nula. Isto porque, sem um campo magnético aplicado ao material, parte dos átomos têm uma dada orientação enquanto a outra parte tem precisamente a orientação contrária. Estes padrões de alinhamento são regulares ao longo da estrutura e estendem-se à vizinhança próxima como pode ser observado na figura 2.17 a). Tal como para os materiais ferromagnéticos, pode haver materiais que exibem comportamento anti-ferromagnético a baixas temperaturas mas acima da temperatura de *Curie* exibem o comportamento típico de um paramagnete.

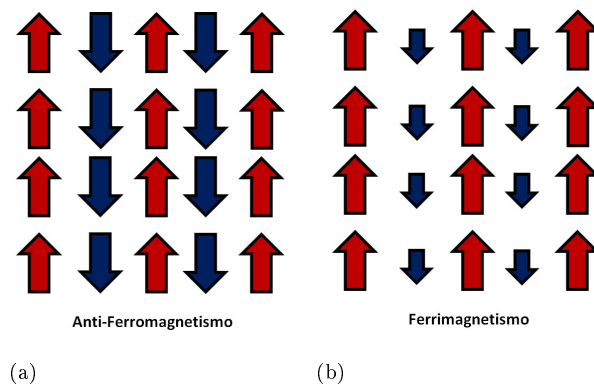


FIGURA 2.17: a) Alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos de um material com comportamento anti-ferromagnético. b) Alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos de um material com comportamento ferrimagnético.

O ferrimagnetismo é outro tipo de magnetismo espontâneo que é muito semelhante ao anti-ferromagnetismo em termos de orientação dos momentos magnéticos de cada átomo do material e de resposta a campos magnéticos externos. No entanto, um material ferrimagnético não possui um momento magnético total nulo porque os momentos magnéticos com sentidos opostos não têm a mesma intensidade (2.17 b). Tal como

os materiais ferromagnéticos e anti-ferromagnéticos, os ferrimagnéticos também exibem comportamento paramagnético acima da temperatura de *Curie*. Uma particularidade dos materiais ferrimagnéticos é que para alguns destes materiais pode existir uma temperatura abaixo da de *Curie* em que o momento magnético total é nulo. Esse ponto é denominado por ponto de compensação e pode ser observado em compostos de coordenação com Lantanídeos.

2.6.2.2 Propriedades magnéticas de átomos isolados

De acordo com *Van Vleck* [54], a susceptibilidade magnética para um estado energético J de um átomo pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\chi_J = \frac{Ng_J^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} + N\alpha_J \quad (2.8)$$

onde

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.9)$$

$$\alpha_J = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F_J}{E_J - E_{J-1}} \right] \quad (2.10)$$

$$F_J = \frac{[(L+S+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]}{J} \quad (2.11)$$

$$E_J = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)] \quad (2.12)$$

No caso dos Lantanídeos, existem vários estados energéticos na camada $4f$. À temperatura ambiente e sem um campo magnético aplicado, os electrões vão ocupar maioritariamente o estado fundamental ($J=0$) e o primeiro estado excitado ($J=1$). Quando o composto é sujeito a qualquer tipo de excitação, os electrões desta camada vão transitar para estados mais energéticos separados por múltiplos de uma energia λ . Desta forma, o material pode manifestar um dos comportamentos magnéticos referidos na secção 2.6.2.1. Dependendo da estrutura molecular e dos elementos presentes no material, pode existir ou não uma interacção entre sistemas de spins. Para o caso em que não existe interacção entre Lantanídeos o ajuste à recta experimental pode ser realizado recorrendo à seguinte equação:

$$\chi = \frac{\sum_J (2J+1)\chi_J e^{-E_J\beta}}{\sum_J (2J+1)e^{-E_J\beta}} \quad (2.13)$$

Os valores de \mathbf{L} , \mathbf{S} e \mathbf{J} utilizados no ajuste da recta experimental são calculados pelas regras de Hund apresentadas em baixo. Para um átomo com n electrões numa subcamada l os cálculos são feitos da seguinte forma:

- $S = \frac{1}{2}[(2l + 1) - |2l + 1 - n|]$
- $L = S|2l + 1 - n|$
- $J = |2l - n|S$

Capítulo 3

Equipamentos, Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo, a ênfase recai sobre as técnicas de caracterização das propriedades físicas, químicas, ópticas, electro-ópticas e magnéticas dos compostos sintetizados, os equipamentos experimentais utilizados nessa caracterização e os princípios de funcionamento por detrás dos mesmos. Adicionalmente, são ainda introduzidos alguns conceitos teóricos essenciais à compreensão e interpretação dos vários assuntos apresentados ao longo deste capítulo e do próximo.

3.1 Síntese Química

3.1.1 Material Utilizado

Nos processos de síntese química realizados no âmbito deste Projecto de Mestrado utilizaram-se vários tipos de reagentes diferentes, adquiridos directamente à *Sigma Aldrich* e *Alfa Aesar*, em conjunto com alguns dos solventes mais comuns, juntamente com o material de laboratório químico apropriado para este tipo de procedimento. O material de laboratório utilizado nos processos de síntese química foram:

- Balões de Fundo Plano e de Fundo Redondo;
- Gobelé com capacidades de 40 e 80 mililitros;
- Proveta e funil de vidro;
- Balança digital;

- Sistema de refluxo químico;
- Papel de filtro;
- Espátula simples e dupla com colher;
- Micropipeta volumétrica com capacidade máxima de 900 μL ;
- Agitador magnético com regulador de temperatura e suporte universal com noz e garras;

Relativamente aos reagentes utilizados, podem ser divididos em duas grandes categorias, os Lantanídeos e os ligandos. Para efeitos de simplicidade e clareza, é importante fazer a distinção entre os diferentes tipos de ligandos, de acordo com as funções que deverão desempenhar quando coordenados com o Lantanídeo. No âmbito dos processos de sínteses efectuados, os ligandos podem ser divididos em dois tipos, os carregados e os neutros. O primeiro tipo, tem como propósito principal equilibrar a carga eléctrica do composto final e tal é conseguido por intermédio da formação de ligações de coordenação com o Lantanídeo. Adicionalmente, os ligandos carregados ao sofrerem excitações de natureza eléctrica ou electromagnética podem ainda auxiliar o Lantanídeo no processo de emissão, visto parte da energia proveniente dessa excitação poder ser transferida para o Lantanídeo. O segundo tipo de ligandos são utilizados com apenas um propósito, o de melhorar a eficiência quântica do composto por intermédio de processos de captura de energia e consequente transferência para o Lantanídeo. Assim sendo, estas moléculas são frequentemente denominadas por “antenas” ou dadores-N,N.

Foi ainda utilizado outro tipo de reagente que não se enquadra em nenhuma das categorias referidas anteriormente. Esse reagente foi uma base forte ($12.5 \leq \text{pH} \leq 13.5$) denominada por Metóxido de Potássio e foi introduzida no processo de síntese com o objectivo de separar o Lantanídeo dos nitratos e das águas com os quais se encontrava coordenado inicialmente [55].

Em algumas sínteses, foram utilizados compostos de coordenação onde o Lantanídeo já se encontrava coordenado com o ligando carregado, faltando apenas coordenar um ligando neutro para completar a esfera de coordenação típica de um Lantanídeo (oito ligações de coordenação). A utilização destes compostos, enumerados em baixo, tinha como objectivo simplificar o processo de síntese e consequentemente o de cristalização, evitando assim alguns dos passos mais críticos do processo de síntese química. É ainda

importante referir que estes compostos são neutros, visto o Europium ser trivalente positivo e os restantes três ligandos serem monovalentes positivos.

- *Europium*³⁺ *tris*[3-((trifluoromethyl) hydroxymethylene)-(+)-camphorate]⁻;
- *Europium*³⁺ *tris*[3-heptafluoropropylhydroxymethylene -(+)-camphorate]⁻;

Quanto aos Lantanídeos utilizados, foram apenas os indicados em baixo. Estes compostos foram adquiridos como parte constituinte de um composto de coordenação sintetizado primariamente pela *Sigma Aldrich* e *Alfa Aesar* e posteriormente separados para os efeitos já referidos. Como os Lantanídeos são elementos que raramente se encontram isolados na natureza, adquirir apenas o elemento em estado sólido nunca seria viável devido à falta de estabilidade. Assim sendo, decidiu-se utilizar nitratos penta-hidratados de três Lantanídeos diferentes, visto estes compostos apresentarem uma boa solubilidade em solventes comuns como o metanol, etanol ou água.

- *Europium*³⁺ (NO₃)₃ · 5H₂O;
- *Terbium*³⁺ (NO₃)₃ · 5H₂O;
- *Thullium*³⁺ (NO₃)₃ · 5H₂O;

Os ligandos neutros que foram adquiridos, são todos derivados ou variações da molécula *phenanthroline*. Esta escolha deveu-se ao facto destas moléculas terem as energias dos estados tripletos quase alinhadas com os níveis de energia das orbitais *4f* dos Lantanídeos. Assim sendo, concluiu-se da literatura que estas moléculas são consideradas bons dadores de energia para o tipo de compostos de coordenação que se pretendia obter, tanto pela facilidade de ligação com o átomo central como pela sua eficiência na absorção e transferência de energia para o mesmo.

- *5-Nitro-1,10-phenanthroline*;
- *5-Chloro-1,10-phenanthroline*;
- *Bathophenanthroline*;

Relativamente aos ligandos carregados utilizados, estes foram escolhidos com base numa recolha de informação sobre a sua facilidade de coordenação com Lantanídeos e compatibilidade energética entre estados electrónicos excitados do ligando e do Lantanídeo. Esta escolha teve como intuito o aumento da probabilidade da formação dos

compostos finais desejados e a consequente observação de emissão radiativa na região do visível. Outro factor importante na selecção deste tipo de ligandos, foi verificar a inexistência de publicação de compostos de coordenação semelhantes de forma a garantir a unicidade dos compostos sintetizados, contribuindo assim com novos avanços científicos nesta área de investigação. Por conseguinte, os ligandos seleccionados foram essencialmente dicetonas e ácidos carboxílicos como pode ser observado em baixo.

- *1-(4-Chlorophenyl)-4,4,4-Trifluoro-1,3-butanedione;*
- *4,4,4-Trifluoro-1-(2-furyl)-1,3-butanedione;*
- *1,3-Diphenyl-1,3-Propanedione;*
- *Pyridine-3-carboxylic acid ou Nicotinic Acid;*
- *Benzene-1,3-dicarboxylic acid ou Isophthalic Acid;*
- *4-pentylbenzoic Acid;*
- *4-heptylbenzoic acid;*
- *4-(Octoxy)benzoic acid;*
- *4-(nonyloxy)benzoic acid;*
- *1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid;*
- *(5 α ,6 α)-7,8-didehydro-4,5-epoxy-17-methylmorphinan-3,6-diol, mais conhecida como Morphine.*

Em termos de solventes, os mais utilizados nos processos de síntese foram apenas o metanol e o etanol visto serem capazes de dissolver na totalidade todos os reagentes utilizados. Já nos processos de tentativa de recristalização, nem todos os compostos de coordenação obtidos apresentavam dissolução satisfatória nestes dois solventes e como tal, uma nova gama de solventes foram introduzidos. Os solventes utilizados neste segundo processo foram: acetona, acetonitrilo, água, benzeno, clorofórmio, clorobenzeno, dicloro metano, dimetilformamida (*DMF*), dimetil sulfóxido(*DMSO*), *1,4-dixane*, n-hexano, Propanol e Tolueno. Em alguns casos particulares, foi necessário recorrer a combinações de dois ou três solventes para obter dissolução total enquanto noutros casos nenhum destes solventes ou combinações dos mesmos foram capazes de dissolver totalmente o composto final obtido.

3.1.2 Processo de Síntese

Ao longo de todo o Projecto de Mestrado as sínteses químicas foram realizadas por etapas, espaçadas por um intervalo de tempo, de forma a ser possível analisar os resultados obtidos em cada etapa e caso fosse necessário, efectuar alterações no processo de síntese ou nos reagentes utilizados. Esta foi a metodologia de trabalho escolhida para a síntese química visto esta área de investigação estar em constante expansão e existir pouca informação relacionada com o trabalho a ser desenvolvido.

O objectivo principal dos processos de síntese química realizados foi gerar novos compostos de coordenação, constituídos por um Lantanídeo numa posição central e diferentes moléculas orgânicas coordenadas em seu redor. Como, os Lantanídeos utilizados são trivalentes positivos e estabelecem normalmente oito ligações de coordenação na sua esfera de coordenação, os compostos resultantes tendem a ter estruturas moleculares mais simples e estáveis como monómeros. No entanto, podem surgir estruturas mais raras e complexas como dímeros ou mesmo polímeros dependendo do tipo de ligando utilizado.

Visto o processo de síntese deste tipo de compostos ser complexo e de natureza delicada, o primeiro passo foi efectuar uma deslocação à Universidade de Valladolid e solicitar ao Professor Doutor Jesús Martín Gil a partilha de um novo método de síntese que permitisse obter compostos de coordenação estruturado da maneira referida no parágrafo anterior e com capacidades de emissão de radiação electromagnética. Apesar deste método ter sido continuamente aperfeiçoado ao longo dos últimos anos, as condições laboratoriais em que as sínteses são efectuadas fazem com que cada síntese seja única, podendo alterar de maneira significativa o composto obtido no final. Condições como variações da temperatura ambiente do laboratório, o grau de interacção entre os diferentes reagentes utilizados e o rigor com que se reproduz todo o processo de síntese são exemplos de factores que tornam cada síntese única.

As sínteses químicas foram realizadas em quatro alturas distintas, tendo decorrido a primeira etapa entre 23 e 27 de Abril de 2012 na Universidade de Valladolid em colaboração com o Dr. Jesús Martín-Gil, a segunda em Outubro de 2012, a terceira em Fevereiro de 2013 e a quarta em Abril de 2013, tendo as últimas três etapas sido realizadas no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Apesar de ter sido efectuada uma alteração ao processo de síntese química no decorrer das terceira e quarta etapas, apresenta-se em baixo o processo de síntese genérica original. Isto porque, todas as alterações efectuadas a este processo de síntese serão referidas no capítulo dos resultados e

discussão, quando os compostos resultantes desta alteração forem apresentados.

- 1º Passo - Dissolveu-se 0.5 *mmol* de $Ln^{3+}(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ em 15 ml de metanol num gobelé de 80ml e colocou-se no agitador magnético durante 5 minutos para facilitar o processo de dissolução.
- 2º Passo - Com o auxílio de uma micropipeta foram separados e adicionados 0.9 ml de Metóxido de Potássio à solução obtida no passo anterior de forma a quebrar ligações de coordenação e assim potenciar a separação do Lantanídeo do resto da molécula. Após a adição do metóxido de potássio observou-se a formação imediata de um precipitado de cor branca (KNO_3) em todas as sínteses efectuadas. O KNO_3 é resultante da precipitação do K^+ do metóxido de potássio e do NO_3 do Nitrato de Európio penta-hidratado.
- 3º Passo - Dissolveu-se 1.5 *mmol* de ligando carregado em 10 ml de metanol num gobelé de 40 ml e colocou-se esta solução no agitador magnético até se verificar dissolução total. Em seguida, adicionou-se esta solução à solução do passo anterior e transferiu-se a solução resultante para um balão de fundo plano. Por fim, colocou-se este balão simultaneamente em refluxo e no agitador magnético a 900 rpm a uma temperatura de 75°C até a solução atingir o ponto de ebulição.
- 4º Passo - Imediatamente após a solução atingir o ponto de ebulição, armazenou-se a mesma no congelador durante 5 minutos com o intuito de aumentar a velocidade de deposição do KNO_3 suspenso em solução no fundo do balão.
- 5º Passo - Após retirar a solução do congelador, decantou-se a mesma para tentar reduzir ao máximo qualquer vestígio de KNO_3 ainda remanescente em solução.
- 6º Passo - Dissolveu-se 0.5 *mmol* de ligando neutro em 10 ml de metanol num gobelé de 40 ml e utilizou-se de novo o agitador magnético até se verificar a dissolução total. Em seguida, adicionou-se esta solução à do passo anterior e deixou-se a solução resultante durante quatro horas em refluxo no agitador magnético a 900 rpm a uma temperatura de 75°C.
- 7º Passo - Por fim, filtrou-se a solução final utilizando papel de filtro, de maneira a eliminar os últimos excedentes indesejados de KNO_3 , transferiu-se a solução filtrada para um gobelé de 80ml e deixou-se a solução a evaporar numa das três maneiras: à temperatura ambiente, num banho-maria a 30°C ou ainda num frigorífico (5 a 7º

C). Após a evaporação de todo o solvente, os depósitos resultantes foram estudados utilizando diferentes técnicas de caracterização.

3.2 Difraccção de Raios-X

A difracção de raios-X é uma técnica analítica não destrutiva utilizada para adquirir informação sobre a estrutura de um determinado material, que por sua vez nos permite retirar informação sobre a composição química e propriedades físicas do mesmo. A sua origem remonta a 1913, altura em que dois físicos *W. H. Bragg* e *W. L. Bragg* descobriram que substâncias cujas formas macroscópicas eram cristalinas apresentavam padrões de difracção de raios-X muito característicos. Esta descoberta foi efectuada ao observar que quando um feixe de radiação monocromática de raios-X incidia segundo uma certa direcção na superfície de um cristal, observavam-se picos intensos de radiação difractada (picos de *Bragg*). Numa célebre tentativa de explicar o que havia observado, *W. L. Bragg* teorizou que uma estrutura cristalina era constituída por planos de átomos paralelos, separados entre si por uma determinada distância interplanar e que para observar um feixe refractado era necessário que se verificassem as seguintes condições: [56, 57]

- 1^a - Os raios-X têm de ser obrigatoriamente refractados especularmente, ou seja, os raios-X incidentes e difractados têm de fazer exactamente o mesmo ângulo com o plano atómico;
- 2^a - Os raios-X refractados por planos atómicos sucessivos têm de interferir construtivamente.

Como os sólidos cristalinos estruturam-se de acordo com um dos sete sistemas cristalográficos existentes, torna-se necessário utilizar um sistema de notação que permita descrever facilmente a orientação dos planos de átomos. É aqui que entram a rede recíproca e os índices de *Miller* como ferramentas de análise estrutural complementares à lei de *Bragg*. De uma forma sucinta, o conceito de rede recíproca foi introduzido por *P. Ewald* e *M. V. Laue* em 1913 com o intuito de simplificar os cálculos de geometria analítica de formas lineares com menor simetria que as formas cúbicas. Na sua essência a rede recíproca é o conjunto de todos os vectores de onda discretos cujas ondas planas correspondentes têm a mesma periodicidade da rede de Bravais. Por sua vez, os índices de *Miller* de um plano atómico correspondem às coordenadas do menor vector da rede recíproca perpendicular a esse plano. Um plano com índices de *Miller* h,k,l é normal ao

vector da rede recíproca $ha^* + kb^* + lc^*$ e como tal, qualquer vector da rede recíproca representa uma família de planos e pode ser escrito da seguinte forma $d_{hkl}^* = ha^* + kb^* + lc^*$ [56, 57].

De forma a auxiliar a compreensão e visualização do conceito de difracção de raios-X é apresentado um exemplo prático do mesmo na figura 3.1. Esta figura ilustra uma situação em que a primeira condição de *Bragg*, referida anteriormente, é satisfeita para ambos os raios. Para satisfazer a segunda condição, a diferença da distância percorrida pelos dois raios tem de ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente [56, 57].

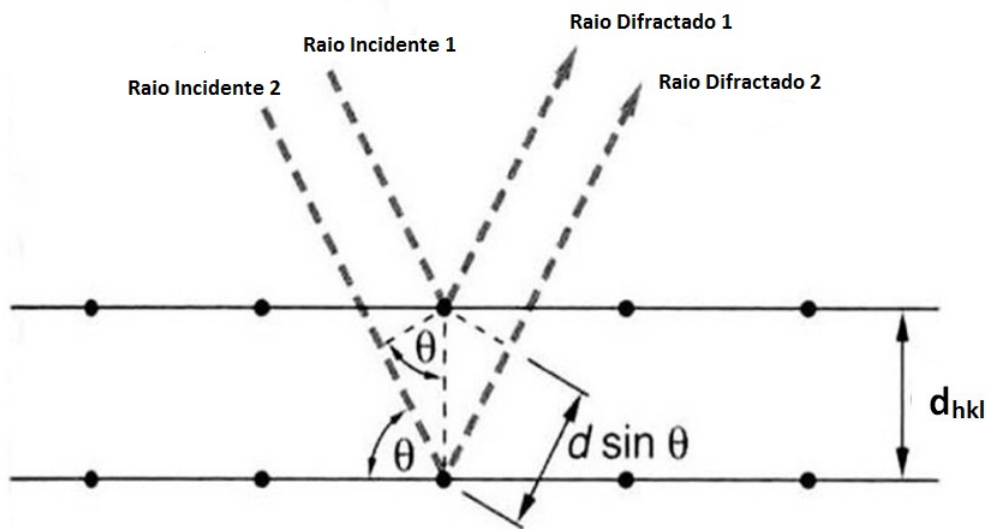


FIGURA 3.1: Difracção de Raios-X por uma família de planos atômicos ilustrando a lei de *Bragg* [58].

Com o auxílio da figura 3.1 e alguns cálculos de trigonometria, é possível verificar que a diferença de distância percorrida pelos dois raios é $2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$, sendo θ_{hkl} o ângulo de *Bragg* e d_{hkl} a distância entre planos atômicos hkl . Posto isto, já nos encontramos em condições de enunciar a célebre Lei de *Bragg* utilizando a notação de *Miller*:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.1)$$

Através do padrão de difracção originado pelos feixes difractados é possível determinar o factor de estrutura F_{hkl} e consequentemente a intensidade dos feixes difractados I_{hkl} . Como cada factor de estrutura representa um feixe difractado com amplitude $|F_{hkl}|$ e fase relativa $\Phi(hkl)$, a intensidade do feixe difractado é então proporcional a $|F_{hkl}|^2$.

Esta relação de proporcionalidade por ser representada da seguinte forma:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3.2)$$

onde o factor de estrutura pode ser escrito como $F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\theta_j} = \sum_j f_j e^{[\frac{2i\pi}{\lambda}(\vec{r}_j \cdot \vec{S})]}$.

Tendo em conta que θ_j representa a diferença de fase entre as ondas difractadas pelo átomo j e por um átomo centrado no ponto da célula unitária definido como a origem, que o vector difracção pode ser escrito da seguinte forma $\vec{S} = \lambda(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$ e que $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$, o factor de estrutura pode ainda ser simplificado e assumir a seguinte forma:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]} \quad (3.3)$$

sendo $S_{hkl} = \sum_j e^{[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)]}$ o factor de estrutura geométrico e o f_j o factor atómico de difracção para o átomo j , o qual tem coordenadas (x_j, y_j, z_j) .

As medidas experimentais de técnicas de difracção de raios-X consistem na determinação da intensidade de cada feixe e a sua posição no padrão de difracção. No entanto, o processo de recolha de dados é sempre um pouco mais complexo, visto serem necessárias algumas correcções aos cálculos experimentais dos factores de estrutura por forma a reduzir o erro experimental. Todas as correcções seguintes são efectuadas para técnicas de difracção por monocristal mas apenas algumas são utilizadas em técnicas de difracção de pó:

- Factor de Lorentz;
- Correcção da polarização;
- Factor da multiplicidade;
- Factor de absorção;
- Extinção;
- Factores de temperatura;
- Dispersão anómala;

3.2.1 Difracção de Raios-X de pó

A difracção de raios-X de pó é uma técnica analítica não destrutiva que permite obter informação a nível estrutural de amostras policristalinas. A utilização desta técnica de

difracção ao longo do Projecto de Mestrado surgiu essencialmente da necessidade de obter informação estrutural sobre os compostos que não reuniram condições para serem estudados por difracção de raios-X de monocristal. Adicionalmente, a difracção de raios-X de pó foi também utilizada como método complementar às restantes técnicas utilizadas. O equipamento experimental utilizado para realizar esta técnica foi o *INEL 120* (figura 3.2), que faz uso da geometria Debye-Scherrer. Os componentes que constituem este difractómetro são:

- Gerador *ENRAF NONIUS FR 590*;
- Goniómetro com rotação sobre o seu próprio eixo vertical;
- Ampolas de raios-X de cobre ($k_{\alpha 1}=1.5405981 \text{ \AA}$);
- Monocromador (cristal curvo de Quartzo com $2\theta_M=26.64^\circ$);
- Detector *INEL CPS-120* (detector curvo sensível à posição) que abrange um ângulo de detecção útil de 120° ;
- Sistema de ajuste da largura e altura do feixe incidente.

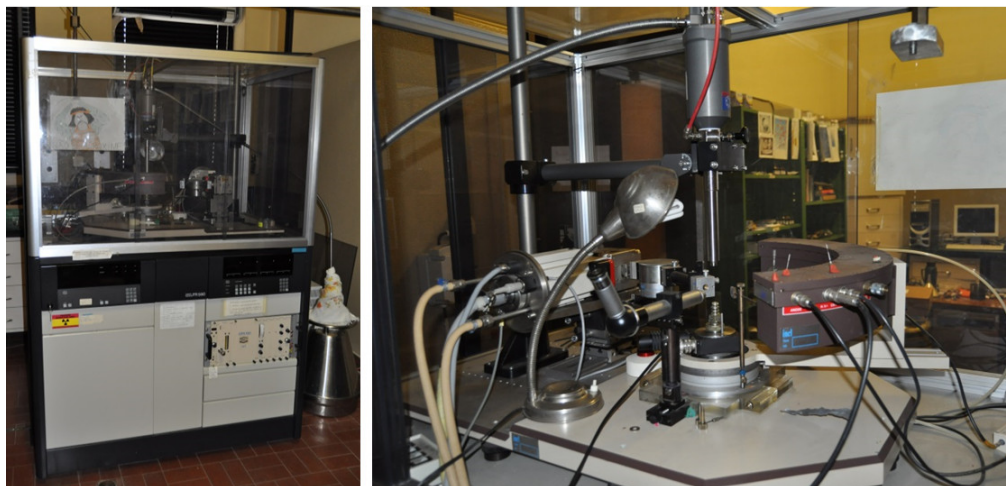


FIGURA 3.2: Difractómetro de raios-X de pó *INEL 120*.

Na técnica de difracção de pó que faz uso da geometria de *Debye-Scherrer*, começa por haver a produção de um conjunto de feixes paralelos de raios-X monocromáticos que serão utilizados para bombardear a amostra policristalina contida dentro de um capilar. As cristalites pelos quais é constituída a amostra vão difractar os feixes incidentes de acordo com uma geometria coaxial e esses feixes difractados vão incidir no detector.

De acordo com a lei de *Bragg*, cada família de planos atômicos que possua os mesmos índices de *Miller* vai dar origem a um pico com uma certa intensidade que corresponde à quantidade de feixes difractados segundo um dado ângulo. O conjunto desses picos origina um padrão de difracção que é representado através de um gráfico da intensidade de todos os picos em função do ângulo de difracção. Este gráfico é denominado por difractograma de pó e é daqui que se retira algumas informações estruturais sobre o composto [59].

Em termos experimentais, a primeira medida a tomar é seleccionar uma parte da amostra e moê-la num almofariz até o pó ter um aspecto muito uniforme. Em seguida, esse pó é colocado dentro de um capilar de vidro, montado no goniómetro e alinhado de maneira a estar no trajecto percorrido pelo feixe de raios-X. Por fim, inicia-se o processo de recolha de dados do qual resultará o padrão de difracção, ou difractograma de pó, desse material.

Esta técnica de raios-X foi utilizada para caracterizar todos os compostos sintetizados com propriedades luminescentes mas acabou por se revelar ineficaz para os materiais cujo pó não era cristalino. Nos casos em que os compostos puderam ser estudados por difracção de raios-X de monocristal, a difracção de pó funcionou como um método complementar de análise estrutural.

3.2.2 Difracção de Raios-X de monocristal

A difracção de raios-X de monocristal é também uma técnica analítica não destrutiva que, ao contrário da anterior, permite adquirir informação estrutural tridimensional sobre qualquer tipo de sólido cristalino. Após o tratamento estatístico dos dados recolhidos, a estrutura molecular do sólido cristalino em questão pode então ser determinada com uma precisão e exactidão elevadas.

Esta técnica de difracção de raios-X consiste primeiramente na produção de um feixe colimado de raios-X e conseqüente bombardeamento de um monocristal de pequenas dimensões (e.g. 0.5 x 0.2 x 0.1 mm) com o mesmo. Desta forma, os raios incidentes vão ser difractados pela amostra e a detecção do padrão de difracção originado por estes raios será efectuada por um detector. O equipamento que permite realizar este tipo de experiências é denominado por difractómetro de raios-X de monocristal.

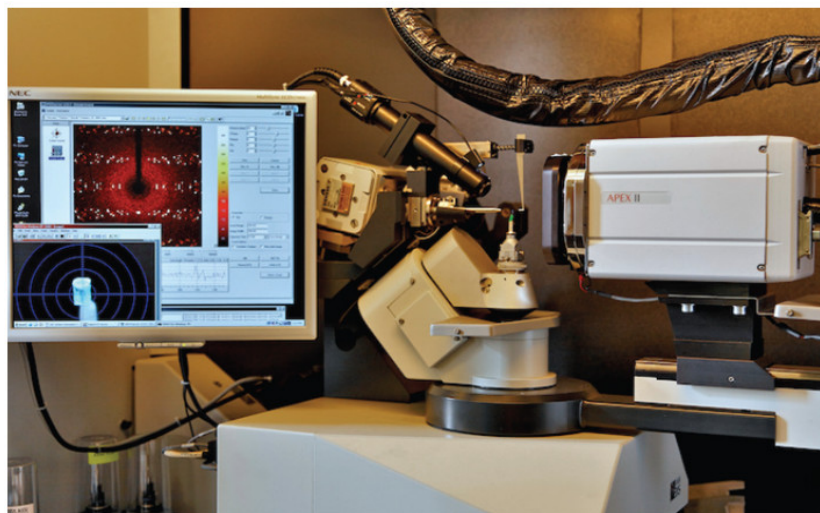


FIGURA 3.3: *Difracómetro de Raios-X de monocristal Bruker-Nonius Apex II CCD*

Ao longo deste Projecto de Mestrado, houve uma grande necessidade de determinar as estruturas dos diferentes compostos sintetizados e como tal a utilização de um difracómetro de monocristal foi obrigatória. O equipamento disponível para realizar este tipo de técnica experimental foi o *Bruker-Nonius Apex II CCD* apresentado na figura 3.3. Este difracómetro é constituído pelos seguintes componentes (figura 3.4) [60]:

- Gerador de Raios-X K780;
- Goniómetro de 4 eixos com geometria Kappa;
- Detector *APEX II CCD* com sistema de arrefecimento;
- Câmara de vídeo microscópica para observação da amostra;
- Sistema arrefecimento para recolhas a baixas temperaturas (até 25K);
- Fonte de raios-X;
- Obturador temporizado, *beamstop* e colimador;

O gerador K780 é um gerador de raios-X de estado sólido de alta frequência que fornece uma fonte de alimentação estável em potência para experiências até 60 kV e 50 mA. No entanto, todas as recolhas de dados são efectuadas com o gerador a fornecer 50kV e 30mA para obtenção de radiação de Molibdénio.

O goniómetro de 4 eixos com geometria Kappa é um dos componentes mais importantes do difracómetro porque é o que permite a rotação de 2π da amostra em torno

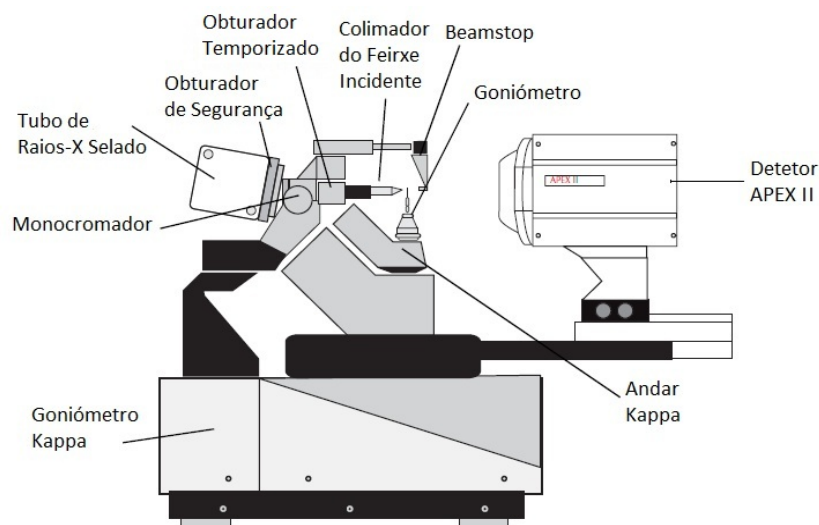


FIGURA 3.4: Componentes do goniómetro geometria kappa

dos eixos de rotação Θ , Ω , 2Φ e κ aumentando assim os graus de liberdade na recolha de dados.

A fonte de raios-X é constituída por um cristal monocromador de grafite que selecciona apenas a linha k_{α} com comprimento de onda $\lambda=0.710730 \text{ \AA}$ para passar pelo colimador e bombardear a amostra, um tubo de raios-X que é responsável pela produção de raios-X e uma porta de segurança incorporada no sistema do tubo de raios-X que apenas está aberta enquanto a amostra está a ser irradiada.

O detector *APEX II* é essencialmente um CCD de estado sólido construído pela *Fairchild Imaging Sensors* que incorpora um sensor Fairchild 486 4K CCD com uma resolução de 16 Megapixéis, área activa de 61.44mm x 61.45mm, ganho quântico de 170 electroes/fotão, baixo nível de ruído e uma relação sinal-ruído de 10:1.

Quanto a software, o *Bruker Apex II* encontra-se extremamente bem equipado visto este software permitir ao utilizador realizar tarefas como a determinação da célula unitária, recolha de dados, integração e normalização/correção dos mesmos e ainda refinamento de estruturas. Todas estas opções são disponibilizadas através de um *GUI* (*Graphical User Interface*) intuitivo e simples de usar, acompanhado por um manual de utilizador muito completo.

O primeiro passo a ser realizado numa recolha de dados cristalográficos é separar um sólido de pequenas dimensões com auxílio do microscópio, colá-lo à extremidade de um capilar, colocá-lo no suporte do goniómetro e centrá-lo com a ajuda da câmara de vídeo microscópica. O passo seguinte é determinar a célula unitária nas situações em que as propriedades do sólido nos permite. Por vezes, quando estamos perante sólidos

amorfos observa-se a ausência de um padrão de difracção por não haverem reflexões. Outras vezes, conseguem-se observar padrões de difracção que não correspondem a amostras cristalinas mas sim a sólidos constituídos por pó policristalino. A determinação da célula unitária é efectuada automaticamente pelo software, mas no entanto, permite ao utilizador a possibilidade de seleccionar outra com menor simetria. No caso da célula unitária apresentar um padrão de difracção coeso e um número de reflexões satisfatório efectua-se uma recolha de 6 a 12 horas conforme a estratégia escolhida, mas respeitando uma redundância mínima de 4 e uma plenitude de aproximadamente 99%. Após a recolha ter sido efectuada é necessário integrar os dados para converter a informação recolhida a partir das imagens para valores de intensidades, normalizá-los e efectuar as correcções necessárias. Após as correcções necessárias terem sido realizadas, os dados armazenados para posterior tratamento são as reflexões h,k,l e os factores de estrutura $|F_{hkl}|$. Apesar do refinamento da estrutura poder ser realizado utilizando o software incorporado no sistema do difractómetro, este foi preterido em detrimento da combinação do *SHELX* e *PLATON* devido ao facto destes permitirem uma maior liberdade no processo de refinamento da estrutura.

3.3 Espectroscopia Molecular

A espectroscopia é um método de caracterização que permite adquirir informação sobre algumas propriedades ópticas, físicas e estruturais através do estudo da interacção da radiação electromagnética com a matéria.

A radiação interage com a matéria através de processos de transferência de energia que podem ocorrer directamente com o núcleo atómico ou com os electrões existentes nas orbitais atómicas. Em qualquer uma dessas situações, a interacção entre a radiação e a matéria dá origem a fenómenos de absorção, excitação e emissão que podem ser estudados através de diferentes técnicas de espectroscopia nas diferentes regiões do espectro electromagnético (figura 3.5). A partir do estudo desses processos pode-se retirar informação sobre as propriedades ópticas, físicas e estruturais de qualquer material.

Neste Projecto de Mestrado, as técnicas de espectroscopia desempenharam um papel muito importante na caracterização dos materiais sintetizados através do estudo dos processos de absorção e excitação na região do ultravioleta, emissão na região do visível e absorção na região do infravermelho. As técnicas de espectroscopia utilizadas para

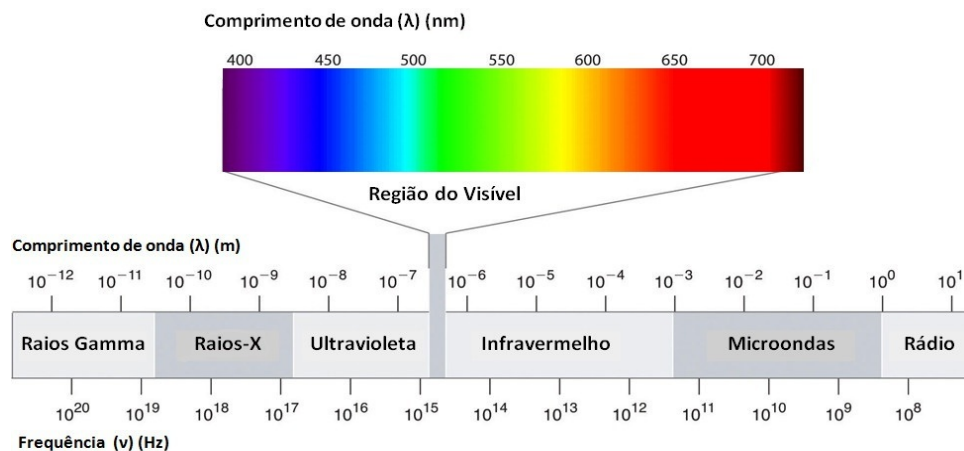


FIGURA 3.5: Espectro electromagnético.

estudar os processos supramencionados foram a de infravermelho (*FT-IR*) e de luminescência.

3.3.1 Espectroscopia de Infravermelho (*FT-IR*)

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas de espectroscopia mais utilizadas na caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos em fases sólidas, líquidas ou mesmo gasosas. Isto deve-se ao facto da maior parte dos compostos com ligações covalentes atômicas serem capazes de absorver radiação electromagnética de várias frequências na região do infravermelho do espectro electromagnético. Este processo de absorção só se verifica porque para temperaturas acima do zero absoluto os átomos de uma molécula estão em contínua vibração e como tal são capazes de absorver radiação electromagnética incidente da mesma frequência que a de vibração. De certa forma, é válido afirmar que um composto "selecciona" as frequências ou comprimentos de onda a absorver de acordo com o tipo de ligações covalentes existentes entre os átomos das moléculas que o constituem. A estes conjuntos de átomos que vibram e absorvem radiação electromagnética da mesma frequência dá-se o nome de grupos funcionais. Tendo tudo isto em conta, pode-se afirmar que o objectivo principal da espectroscopia de infravermelho é então determinar quais os grupos funcionais que estão presentes numa amostra de forma a retirar informação sobre que tipo de ligações covalentes ou de coordenação existem num dado composto[61–63].

Os equipamentos que são utilizados para realizar espectroscopia de infravermelho são os espectrofotómetros de infravermelho dispersivos e os de Transformada de *Fourier* (*FT-IR*). Historicamente, os espectrofotómetros dispersivos surgiram na década de 40 do

século *XX* e foram extensivamente utilizados até ao aparecimento dos espectrofotómetros *FT-IR*. A partir desse momento, os espectrofotómetros dispersivos foram substituídos pelos *FT-IR* devido ao facto dos primeiros serem mais lentos e menos sensíveis. A diferença na velocidade de aquisição dos dados advém do facto dos espectrofotómetros *FT-IR* serem capazes de analisar simultaneamente todas as frequências enquanto os espectrofotómetros dispersivos apenas são capazes de analisar uma frequência de cada vez e de forma sequencial [61–63].

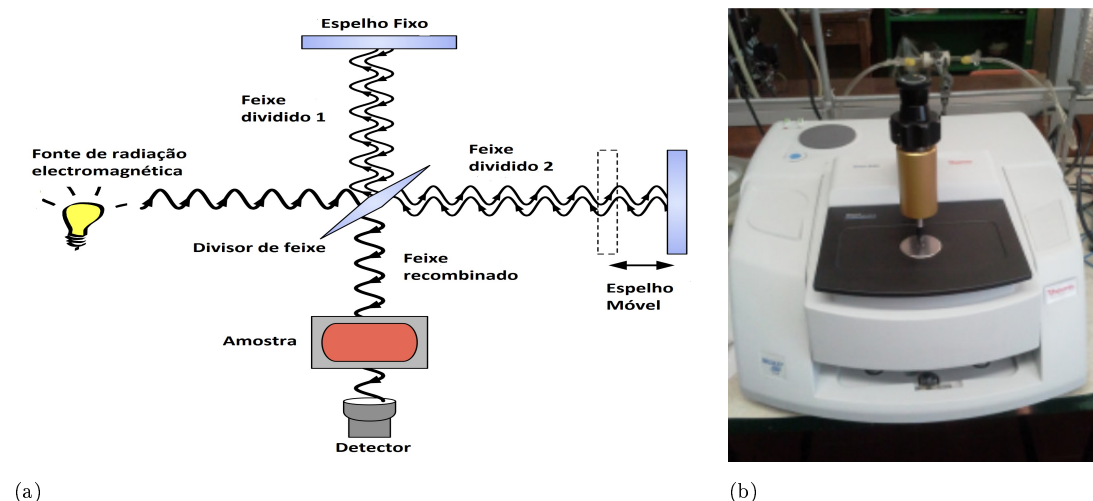


FIGURA 3.6: a) Configuração genérica de um espectrofotómetro *FT-IR*; b) Espectrofotómetro *FT-IR* Thermo Scientific Nicolet 380 equipado com um sistema *Smart Orbit Diamond ATR* da Thermo Scientific.

Os espectrofotómetros *FT-IR* são constituídos por três componentes básicos, uma fonte de radiação electromagnética, um detector e um interferómetro *Fabry-Pérot* que pode ainda ser dividido em três componentes activas, um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe (figura 3.6-a)) [61]. A fonte de radiação serve para gerar um feixe de radiação infravermelha colimado que por sua vez incide no divisor de feixe e é dividido em duas componentes perpendiculares equivalentes, o feixe dividido 1 e o feixe dividido 2. Após a divisão do feixe incidente, o primeiro feixe vai ser reflectido por um espelho fixo enquanto o segundo é reflectido por um espelho móvel que varia de posição periodicamente a velocidade constante. Desta forma, o caminho óptico percorrido pelos dois feixes é diferente, o que origina uma interferência construtiva ou destrutiva entre os dois feixes quando se recombina no divisor de feixe. Em seguida, o feixe recombinado atravessa a amostra e colide com o detector dando origem a vários interferogramas, que são essencialmente um gráfico da variação da intensidade do feixe recombinado em função do tempo. Através da operação matemática conhecida como transformada de *Fourier*,

estes interferogramas é convertido num gráfico da intensidade em função da frequência de vibração denominado por espectro de infravermelho [36, 61, 64]. Este espectro é uma propriedade física, característica do próprio material, e como tal pode ser considerada como uma "impressão digital" do mesmo. [64].

Posto isto, a escolha óbvia para fazer a caracterização espectroscópica em estado sólido das amostras na região do infravermelho foi um espectrofotómetro *FT-IR Thermo Scientific Nicolet 380* 3.6-b). Estes espectrofotómetros possuem um porta-amostras removível e como tal a amostra tem de ser comprimida em vácuo juntamente com outro material (que não absorva radiação electromagnética na região do infravermelho) sob a forma de pastilha para se poder efectuar uma recolha de dados. Este processo de produção da pastilha implica a destruição da amostra e torna o processo de aquisição de dados muito mais lento. Logo, este sistema de porta-amostras foi removido e substituído por um sistema *ATR (Attenuated Total Reflectance)* denominado por *Smart Orbit Diamond ATR da Thermo Scientific* que não requer a produção de uma pastilha.

Antes de efectuar qualquer recolha de dados foi realizada uma recolha de fundo com duração de 15 minutos. Os dados provenientes das recolhas de fundo são muito importantes porque permitem ao software realizar as correcções de fundo à recolha de dados seguinte. Após cada recolha de fundo, limpou-se extensivamente a superfície de cristal de diamante de 13 mm² (área activa) do *ATR* com dois solventes diferentes e espalhou-se a amostra sobre a mesma. Em seguida, comprimiu-se a amostra contra a superfície da área activa utilizando a torre de prensa para proceder ao início da recolha. Para todas as amostras foram efectuados 256 scans na gama espectral de 4000 a 400cm⁻¹ utilizando o software *EZ OMNIC*.

Esta técnica foi utilizada para estudar todos os compostos sintetizados que apresentaram propriedades luminescentes, mas foi particularmente importante na caracterização de compostos que não puderam ser estudados por difracção de raios-X de monocristal e/ou de pó. Nessas situações, os espectros de infravermelhos foram decisivos para a melhor compreensão do conteúdo estrutural das amostras.

3.3.2 Espectroscopia de Luminescência

A espectroscopia de luminescência é uma técnica espectroscópica que permite obter informação relacionada com os fenómenos de relaxação da energia de estados electrónicos excitados, mais precisamente, sobre os processos de absorção de energia nas regiões do

ultravioleta e do visível e consequente emissão da energia absorvida nas regiões do visível e do infravermelho. Esta informação permite inferir em que regiões do espectro electromagnético e com que intensidade um determinado material absorve e emite energia radiativa. Adicionalmente, também é possível determinar qual o tipo de emissão, fluorescente ou fosforescente, através do tempo de decaimento associado aos processos de emissão. O tempo de decaimento é medido recorrendo a uma técnica de impulso, na qual a amostra é irradiada com um pulso de radiação electromagnética de curta duração originando um fenómeno de absorção seguido por um de emissão. Em seguida, a radiação emitida vai colidir com o detector, dando origem a um gráfico do número de fótons detectados em função do tempo decorrido. Desta forma, é então possível determinar qual o tipo de emissão de um material a partir dos dados recolhidos e da informação existente na tabela 2.2.

O equipamento experimental que permite o estudo de todas as grandezas mencionadas anteriormente é o espectrofluorímetro (figura 3.7). Estes dispositivos têm vários modos de funcionamento, a partir dos quais se podem retirar os espectros de absorção, excitação, emissão e tempos de decaimento. No entanto, cada modo de funcionamento apenas permite a obtenção de um destes espectros.

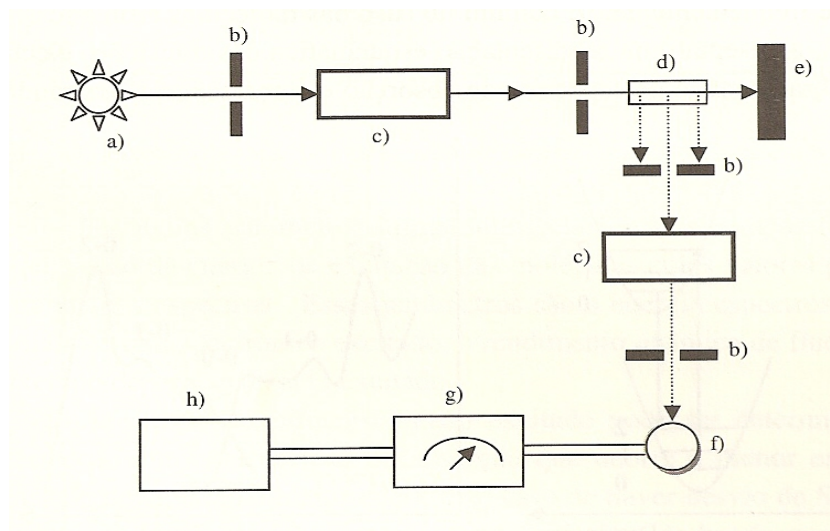


FIGURA 3.7: Configuração experimental de um espectrómetro de emissão de fluorescência [36].

Como se pode observar na figura anterior, este dispositivo é constituído por uma fonte luminosa (a), fendas (b), monocromadores (c), sistema de montagem da amostra (d), uma superfície absorvente (e), um detector (f), e electrónica associada ao detector (g) e por fim um sistema informático (h) onde são armazenados os dados experimentais. Em

termos de funcionamento, o fluorímetro é relativamente simples. A fonte luminosa gera radiação electromagnética, por um processo fluorescente ou fosforescente, que atravessa um sistema fenda/monocromador/fenda incidindo desta forma na amostra. Uma parte da radiação incidente vai ser absorvida pela amostra enquanto outra parte vai atravessá-la. Para evitar a reflexão destes raios luminosos incidentes que atravessaram a amostra, é colocada uma superfície absorvente por detrás da mesma. É ainda importante referir que a direcção da radiação incidente é perpendicular à da radiação emitida para maximizar a detecção da radiação emitida e diminuir a interferência causada pela incidente. Por sua vez, a radiação emitida pela amostra passa por um sistema fenda/monocromador/fenda e incide no detector. O sinal óptico é então transformado num sinal eléctrico proporcional, por intermédio da electrónica associada ao detector. Por fim, os dados são armazenados no sistema informático do espectrofluorímetro.

O equipamento utilizado na realização da técnica de espectroscopia de luminescência foi o espectrofotómetro modular *Horiba-Jobin-Ivon SPEX Fluorolog 3*. Este equipamento tem como fonte luminosa uma lâmpada de *Xenon* de 450 *Watts*, dois monocromador *Czerny-Turner*, fendas de espessura variável, um sistema de montagem da amostra em forma de *T* e um detector de estado sólido constituído por um fotodíodo de elevada sensibilidade com uma gama de detecção dos 240 *nm* até aos 850 *nm*. A metodologia de trabalho seguida foi determinar primeiro o espectro de excitação do material por forma a identificar o comprimento de onda onde a absorção era máxima. Em seguida, os materiais eram excitados nesse comprimento de onda por forma ao espectro de emissão obtido corresponder à absorção máxima do compostos. Como alguns dos compostos de coordenação com Tórbio tinham um máximo de absorção na região dos 280 *nm* e emitiam na região dos 545 *nm*, coincidindo assim o máximo da emissão com a primeira harmónica do pico de *Rayleigh*. O mesmo foi verificado para alguns compostos de Európio. Esta situação foi contornada excitando estes compostos com maiores comprimentos de onda, numa região onde a absorção era muito menor. Após a aquisição dos dados relativos aos espectros de excitação e de emissão, passou-se à aquisição de dados relativos aos tempos de decaimento destes compostos. Todos estes dados foram adquiridos de acordo com a mesma configuração experimental.

3.4 Medidas Magnéticas

Todos os materiais que existem na natureza interagem com o meio circundante de várias formas, e como tal, exercem forças gravíticas ou electromagnéticas sobre os elementos circundantes. Um exemplo comum deste tipo de interacção é a interacção magnética entre dois sistemas distintos. Associado a esta interacção, está sempre um comportamento magnético que é único e inerente ao próprio material e que pode ser estudado e quantificado utilizando o equipamento próprio para esse fim. O equipamento próprio que permite estudar este tipo de propriedades magnéticas e definir o tipo de comportamento magnético que o material possui é um *SQUID* configurado para operar como um magnetómetro. Esta possibilidade faz com que estes dispositivos possam ser utilizados noutras áreas além da física, como por exemplo na neuroimagiologia, onde são utilizados para medir variações de campos magnéticos no cérebro humano e desta forma ajudar a mapear a actividade cerebral.

Ao longo deste Projecto de Mestrado, alguns compostos de coordenação estruturaram-se de forma dimérica diminuindo substancialmente as distâncias atómicas entre os dois Lantanídeos (e.g. $3.5\text{\AA} \leq d_{\text{Ln1-Ln2}} \leq 6.5\text{\AA}$) que constituem o núcleo do dímero em comparação com os monómeros. Esta estruturação, levou à formulação da hipótese de que poderia existir alguma interacção magnética entre os dois Lantanídeos. De forma a estudar esta hipótese formulada estabeleceu-se uma parceria com a Dra. Laura Pereira do Instituto Tecnológico e Nuclear (*ITN*) situado em Sacavém e procedeu-se à caracterização magnética dos materiais sob a supervisão da mesma.

Em termos experimentais, o processo é relativamente simples. Primeiro selecciona-se uma pequena porção de uma amostra e coloca-se num porta amostras. Por sua vez, este porta amostras é colocado dentro do *SQUID* onde vai ser submetido a alterações de temperatura num campo magnético constante durante a recolha dos dados. A amostra é então submetida à influência de um campo magnético com intensidade de 1 *Tesla* e a um aumento gradual na temperatura desde os 5 aos 300 *Kelvin*. Através dos processos referidos na secção seguinte, o magnetómetro *SQUID*, em conjunto com um software próprio, permite retirar informação da variação da magnetização do material em função da temperatura. Logo, através da relação existente entre a magnetização e a susceptibilidade magnética (equação 2.6) é possível determinar a variação da susceptibilidade magnética em função da temperatura.

3.4.1 Magnetómetro SQUID S700X

Os magnetómetros *SQUID* ou *Superconducting Quantum Interference Devices* são magnetómetros vectoriais (permitem medir a intensidade e direcção do campo magnético) muito sensíveis, utilizados para medir campos magnéticos muito fracos. Como normalmente os compostos de coordenação com Lantanídeos apresentam uma resposta magnética fraca [65], as medidas das propriedades magnéticas foram realizadas com o magnetómetro *SQUID S700X* (figura 3.8). Este magnetómetro é o mais sensível da actualidade no que diz respeito à execução de medidas das propriedades magnéticas em regimes DC e AC em função da temperatura e do campo magnético. Uma das suas principais características é a vasta gama de temperaturas (0.3 até 400 K) que pode ser aplicada à amostra para a realização de medidas magnéticas.

Este dispositivo é constituído por três grandes blocos operacionais, o da electrónica e sistemas de controlo, o sistema de arrefecimento criogénico a hélio líquido e o interface gráfico simplificado programado em *LabVIEW*. Os principais componentes do bloco de electrónica e sistemas de controlo são o controlador de temperatura *LT10*, a fonte de alimentação magnética *SMS80*, um magnetómetro *SQUID SCU500*, as placas de aquisição de dados, a bomba e as válvulas utilizadas para controlar o fluxo de hélio e o computador onde está instalado todo o software necessário à utilização do equipamento. Todos estes componentes encontram-se agrupados na única estrutura (à direita na figura 3.8) de forma a minimizar o ruído e aumentar o desempenho do sistema.



FIGURA 3.8: Montagem do Magnetómetro *Squid S700X* no ITN.

Em termos estruturais, um *SQUID DC* (arquitectura utilizada no *S700X*) é constituído basicamente por dois supercondutores separados por uma camada fina isoladora. Desta forma, são formadas duas junções de *Josephson* alinhadas paralelamente, conectadas entre si através de uma estrutura anelar (ver figura 3.9). A utilização de junções de *Josephson* num *SQUID* é devida ao efeito de túnel que pode ocorrer para os pares de *Cooper* através da camada isoladora que separa os dois supercondutores [66–68].

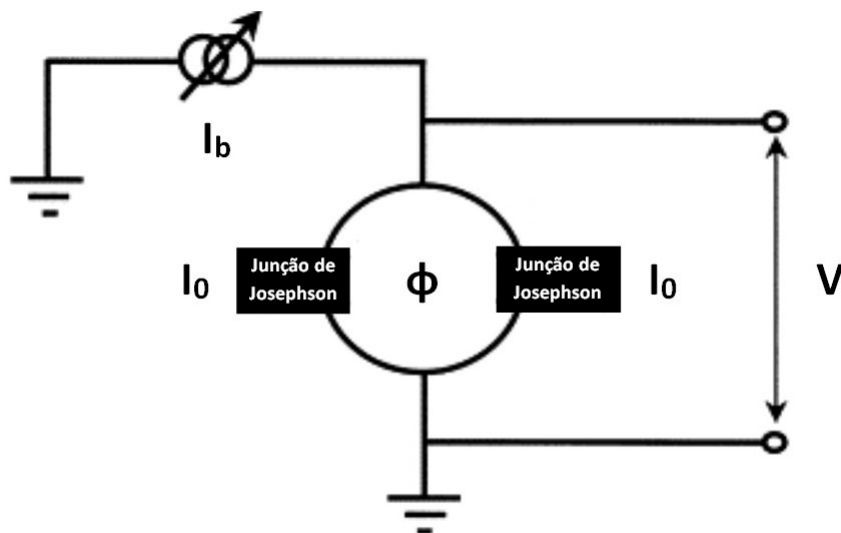


FIGURA 3.9: Esquema eléctrico de um *SQUID* utilizado como magnetómetro. [66]

No anel onde se encontram as junções de *Josephson*, a corrente eléctrica só pode percorrer o anel sem causar uma queda de potencial caso seja inferior à corrente crítica I_0 . Quando um pequeno campo magnético externo com sentido ascendente é aplicado perpendicularmente ao plano em que estão situadas as junções de *Josephson* surge uma corrente induzida I_{ind} que começa a circular no anel. Este movimento da corrente I_{ind} gera um campo magnético que por sua vez anula o fluxo magnético externo aplicado. Como numa das ramificações a corrente I_{ind} tem o mesmo sentido que I_b a corrente total nessa ramificação será $I + \frac{I_b}{2}$ enquanto na outra será $I - \frac{I_b}{2}$. Logo que a corrente em qualquer uma das ramificações atingir o valor crítico I_0 surge uma diferença de potencial V aos terminais das junções como pode ser observado na figura 3.9. Como esta diferença de potencial oscila com as alterações de fase, provocadas pelas alterações no fluxo magnético, sofridas pela corrente eléctrica que atravessa as junções de *Josephson*, uma correlação entre ambas é estabelecida. Como a tensão que atravessa o *SQUID* é uma função periódica não linear do campo magnético aplicado com uma periodicidade de $\Phi_0 = 2.067833 \times 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$, a conversão desta resposta não linear para uma linear é

efectuada recorrendo a um circuito de realimentação negativa que é utilizado para manter o fluxo magnético total que atravessa o *SQUID* constante. Desta forma, a magnitude desta compensação de fluxo magnético apresenta uma relação de proporcionalidade com o campo magnético externo aplicado ao *SQUID* e a partir daqui pode-se obter os valores da magnetização \vec{M} da amostra experimentalmente. [66–68].

3.5 Fabrico de *OLEDs*

Desde o início do Projecto de Mestrado, todo o trabalho de investigação desenvolvido foi direccionado para um plano mais experimental/prático tendo em vista potenciais aplicações para os compostos sintetizados. Assim sendo, tentou-se manipular a própria conformação dos compostos de coordenação de forma a obter emissão de radiação electromagnética na região do visível por parte dos mesmos. Se a emissão observada fosse significativa, esses compostos estariam em condições de serem utilizados como camadas emisoras em *OLEDs*. Apesar de se ter observado emissão de luz em mais compostos, apenas quatro reuniram as condições necessárias para serem utilizados no processo de fabrico de *OLEDs*. A partir destes seis compostos seleccionados, foram fabricados onze *OLEDs* e desses onze, apenas dois apresentaram electroluminescência. Todavia, alguns *OLEDs* ainda não foram caracterizados electricamente e como tal não é possível afirmar nada sobre as suas propriedades electro-ópticas. A razão pela qual a electroluminescência foi observada apenas em alguns dispositivos estava relacionada com a estrutura do *OLED* (i.e. incompatibilidades energéticas entre as *LUMO* e as *HOMO* da *HTL* e *EML*) e não com as propriedades dos compostos. Por forma a contornar as dificuldades encontradas, foram fabricados *OLEDs* com três estruturas diferentes (figura 3.11), todos com uma arquitectura *PMOLED*.

Relativamente aos custos de produção, estimou-se que a produção de cada protótipo teve um custo médio entre 30 € e 40 €, contabilizando já o custo dos materiais utilizados. O preço de fabrico variou conforme os reagentes utilizados na síntese de cada composto.

3.5.1 Instalações e equipamento experimental

O fabrico de *OLEDs* é um processo dispendioso, complexo e demorado que implica a utilização de equipamentos experimentais de elevado custo sob condições rigorosamente

controladas. Como tal, existem apenas dois locais na Península Ibérica capazes de fabricar protótipos *OLED*. Posto isto, estabeleceu-se uma parceria com o grupo de investigação de electrónica de estado sólido da Universidade *Rey Juan Carlos*, situada em Madrid, para utilizar as instalações na fabrico dos protótipos.

O processo de fabrico foi realizado dentro de uma sala limpa de classe 10000 com 25m² (consultar [69] para mais informação sobre a atmosfera de uma sala limpa) de forma a reduzir a concentração de partículas poluentes indesejadas existentes no ar (e.g. poeiras, microrganismos, vapores químicos, aerossóis). A sala limpa estava equipada com uma *glovebox LABstar Mbraun* (figura 3.10-a)) onde são fabricados os *OLEDs* e um perfilómetro *Alpha Step D120 stylus* utilizado para medir a espessura das várias camadas depositadas.

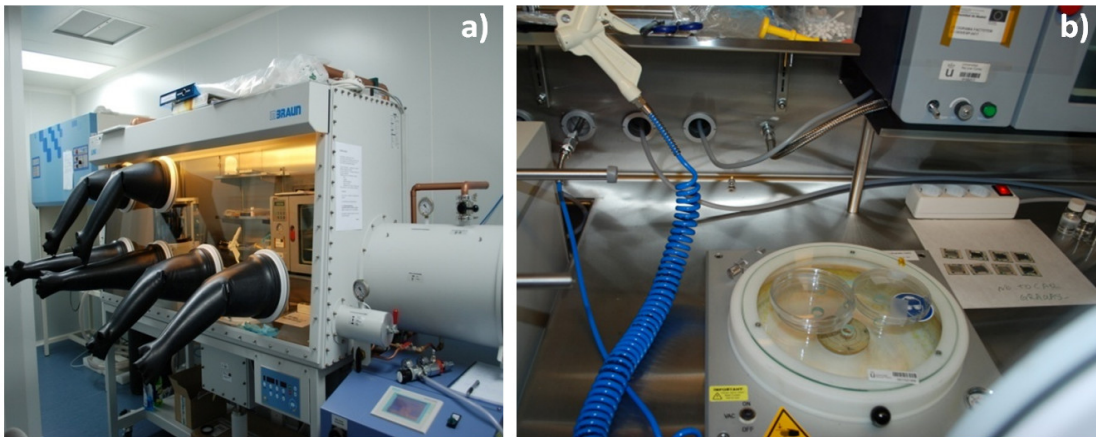


FIGURA 3.10: a) *Mbraun glovebox* b) *Spin coater* Karl Suss

A *glovebox LABstar Mbraun* é um volume isolado onde é mantida uma atmosfera inerte (≤ 0.1 p.p.m de O₂ e H₂O) completamente isolada da atmosfera da sala limpa e é constituída pelos seguintes componentes:

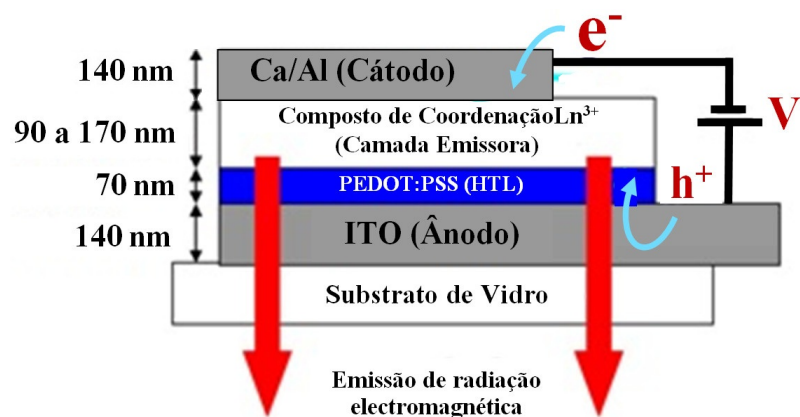
- um evaporador térmico *Emitech 975K* utilizado para depositar o cátodo e a camada de transporte de electrões (*ETL*) quase simultaneamente através de uma técnica de deposição térmica de filmes finos;
- um *spin coater Karl Suss* (figura 3.10-b)) utilizado para depositar as camadas de transporte de lacunas (*HTL*) e emissora (*EML*) através de uma técnica de revestimento por centrifugação;

- um *UV-O3 cleaner* utilizado para irradiar os substratos com uma luz ultravioleta de forma a eliminar quaisquer contaminantes orgânicos e assegurar uma superfície ultra limpa dos substratos antes da deposição;
- um sistema de extracção de vapores *Flovigas VA 960 120* utilizado para manter a atmosfera inerte eliminando os vapores químicos provenientes de outros processos de fabrico dos *OLEDs*;
- um *MB-Vacuum Dryer* utilizado para aquecer os substratos de vidro até 200°C de forma a eliminar quaisquer vestígios de contaminantes e impurezas antes da deposição das camadas;

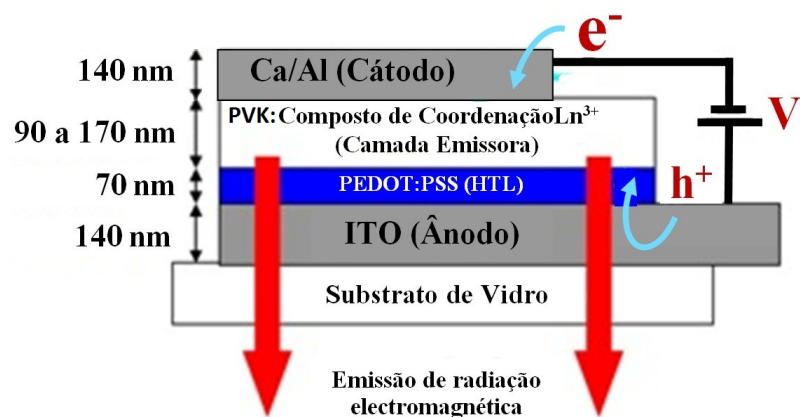
3.5.2 Processo de fabrico de OLEDs

Todo o processo de fabrico é realizado dentro da *glovebox* e só depois de verificada a solidificação da resina utilizada no encapsulamento (aproximadamente 24 horas) é que o *OLED* pode ser retirado de dentro da mesma. Esta medida tem como objectivo prevenir a entrada de moléculas de oxigénio no dispositivo por mecanismos de adsorção através da resina utilizada no encapsulamento. É ainda importante referir que foi fabricado um *OLED* e um dispositivo de controlo por cada composto seleccionado. Um dispositivo de controlo consiste na deposição de uma camada emissora em cima de uma camada *HTL* que por sua vez está depositada em cima do substrato com o ânodo pré-depositado. Estes dispositivos de controlo servem para avaliar a espessura das camadas depositadas e assim extrapolar esses valores para os protótipos.

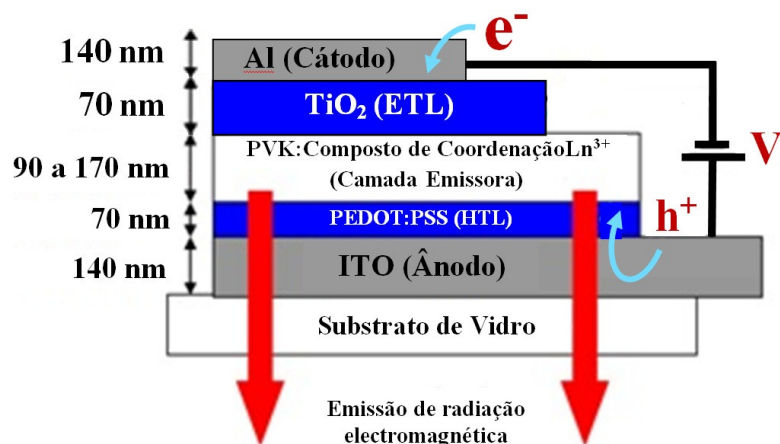
A primeira fase do processo de fabrico consiste na extensiva limpeza dos substratos de vidro adquiridos à *Lumtech Technologies* para eliminar qualquer tipo de contaminação que potencie uma taxa de degradação do *OLED* superior à normal. Estes substratos foram adquiridos já com um ânodo de *ITO* pré-depositado para efeitos de redução de custos e simplicidade do processo de fabrico. A pré-deposição do ânodo é feita de maneira a criar 4 áreas circulares (duas com 0.75 mm de raio e outras duas com 1.5 mm de raio) que irão corresponder às áreas activas do *OLED* após a fabricação. A limpeza química é levada a cabo através de uma técnica de sonificação imergindo o substrato 5 minutos num banho tricloroetileno ou 2-pirrolidona, seguido de mais 4 minutos num banho de acetona e outros 3 minutos num banho de isopropanol. Entre cada um dos banhos o substrato com o ânodo depositado é levado ao *MB-Vacuum Dryer* durante 2 minutos para evaporar vestígios de solventes indesejados. Em seguida, o substrato é colocado



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.11: Estruturas adotadas no fabrico dos protótipos *OLED*.

dentro do *UV-O3 cleaner* durante 20 minutos para tentar homogenizar a superfície do *ITO* e ajustar a sua função trabalho. A deposição da camada de transporte de lacunas tem de ser depositada no máximo até duas horas após este processo de limpeza, caso contrário este terá de ser repetido.

A camada de transporte de lacunas utilizada em todos os *OLEDs* fabricados foi o *PEDOT:PSS* acrónimo de *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)* (adquirido à *Clevios[™]*. A utilização deste composto como *HTL* deve-se ao facto do *PEDOT:PSS* ser um polímero condutor de elevada transparência solúvel em vários solventes e poder funcionar como camada de injeção e de transporte de lacunas simultaneamente, evitando assim a deposição de mais uma camada [22, 70]. Outra característica que motivou a sua utilização foi a sua função trabalho, que é compatível com a dos materiais mais utilizados nas camadas adjacentes. A preparação do *PEDOT:PSS* é realizada fora da *glovebox* e consiste na mistura de uma solução aquosa de *PEDOT:PSS* com álcool isopropílico numa proporção de 5:1 de forma a melhorar a aderência ao *ITO*. A solução é colocada num agitador magnético durante uma hora e filtrada utilizando um filtro hidrofóbico de $0.2\mu\text{m}$. Em seguida, a solução resultante é introduzida dentro da *glovebox* através de uma antecâmara com sistema de regularização atmosférica que dá acesso ao volume da *glovebox*. Já dentro desta estrutura, a solução é mantida a temperaturas entre $50\text{-}60^\circ\text{C}$ até ser depositada por revestimento de centrifugação a 2000 rpm durante 30 segundos. Após a deposição, o substrato é aquecido a 90°C durante 5 minutos e subsequentemente a 110°C durante 10 minutos. O camada que se formou após o processo de deposição tinha uma espessura aproximada de 70 nm e uma superfície homogénea (e.g. rugosidade máxima de $2\text{ a }3\text{ nm}$). A deposição e constituição desta camada é igual para as três estruturas dos *OLEDs* fabricados.

O processo de deposição da camada emissora começa com a dissolução de aproximadamente 15 a 30 mg composto de coordenação Ln^{3+} em 1 ml do solvente que potencie a melhor dissolução possível. A escolha desta concentração está directamente relacionada com a espessura desejada para a camada emissora ($90\text{ a }170\text{ nm}$). Esta solução é agitada durante 2 horas e em seguida é sonificada até estar completamente transparente. Em algumas situações, não foi observada a dissolução integral, e como tal a solução foi filtrada e sonificada de novo durante 30 minutos de forma a obter uma solução mais transparente. Nos casos em que a estrutura do *OLED* fabricado foi a da figura 3.11-a), 0.40 ml da solução já preparada foi depositada directamente sobre a camada *PEDOT:PSS* e levada ao *spin coater Karl Suss* a 1000 rpm durante 40 segundos. Nos casos em que

foram fabricadas as estruturas das figuras 3.11-b) e c), 0.5 ml da solução do composto de coordenação com Ln^{3+} foram misturados com 0.5 ml de *poly-N-vinylcarbazole* (concentração de 10 mg / 1 ml), mais conhecido como *PVK*. Da solução resultante, apenas 0.4 ml foram depositados sobre a camada *PEDOT:PSS* utilizando a técnica de deposição por revestimento centrífugo. Após a deposição da camada emissora o substrato é mantido a 50°C durante 30 minutos para o solvente remanescente evaporar completamente. De seguida, retiramos os dispositivos de controlo (figura 3.12) da *glovebox* para analisar a espessura das camadas depositadas no profilómetro *Alpha Step 200*.

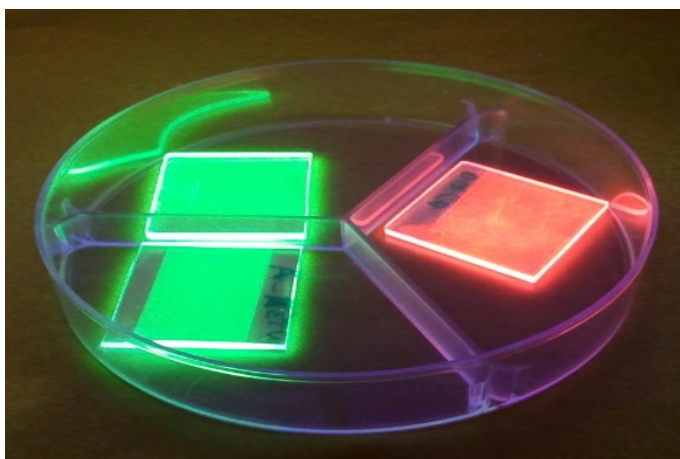


FIGURA 3.12: Dispositivos de controlo de compostos de coordenação com Térbio e Európio excitados por uma luz ultravioleta ($\lambda=254 \text{ nm}$).

A deposição do cátodo e da *ETL* é realizada a uma pressão de 5.5 a 8×10^{-6} Torr utilizando o evaporador térmico *Emitech 975K*. Nas arquitecturas em que se utiliza um cátodo apenas de *Al*, a deposição da *ETL* de *TiO₂* é efectuada previamente, por forma a se formarem duas camadas distintas. Já nas restantes arquitecturas, a deposição é feita simultaneamente de forma a obter apenas um cátodo metálico de *Ca/Al*. Após a deposição, é necessário isolar electricamente os quatro díodos entre si para que não hajam curto-circuitos que impeçam o bom funcionamento do *OLED*. O isolamento eléctrico é conseguido fazendo duas incisões perpendiculares em forma de cruz até ser possível observar o substrato. Por fim, o encapsulamento do *OLED* é realizado colando uma lâmina de vidro sobre o substrato onde foram depositadas as camadas, utilizando uma resina *epoxy EPOTEK-3M*.

3.6 Medidas Eléctricas e Electro-Ópticas

Decorridas 24 horas após o processo de encapsulamento, os *OLEDs* estão em condições de serem retirados da *glovebox* para posterior caracterização eléctrica e electro-óptica. Ambas as caracterizações foram realizadas na Universidade *Rey Juan Carlos* com o auxílio da Professora Doutora Carmen Coya e do Professor Doutor Angel Luís Castillo.

A caracterização eléctrica do *OLED* foi realizada utilizando um *semiconductor parameter analyzer Agilent HP4155C* em conjunto com um gerador de pulsos *SMU Agilent 41501B*. O processo de caracterização eléctrica consiste em estabelecer uma onda quadrada com um ciclo de trabalho (*duty cycle*) de 0.2% como sinal de entrada (largura de pulso de 0.5 ms para um período de 100 ms) e medir os valores da corrente em função da tensão aos terminais do *OLED*. Como resultado, obtém-se a curva *I-V* característica do *OLED*. Estes valores experimentais são afectados por resistências parasitas intrínsecas e extrínsecas ao próprio *OLED* e pela resistência do gerador de pulsos, logo, é necessário efectuar algumas correcções eléctricas a todas as curvas *I-V* (ver Apêndice A). Depois de efectuadas essas correcções, calcula-se a densidade de corrente a partir da corrente experimental corrigida que percorre o diodo (ver Apêndice A), e faz-se o gráfico da densidade de corrente calculada em função da diferença de potencial experimental corrigida. Este gráfico é comumente denominado por curva *J-V* e fornece informação sobre as propriedades eléctricas do *OLED*. Se ao fazer a caracterização eléctrica fosse observada emissão de radiação electromagnética perceptível ao olho humano, então esse dispositivo *OLED* era seleccionado para posterior caracterização electro-óptica.

Para obter o espectro de electroluminescência foi utilizado um espectroradiómetro *Konica-Minolta CS-2000*. Este dispositivo mede a intensidade da distribuição espectral da radiação electromagnética emitida pelo *OLED* e permite-nos obter um gráfico da intensidade da radiação electromagnética emitida (em unidades arbitrárias) em função do comprimento de onda (em nanómetros). Este espectroradiómetro é capaz de detectar radiação electromagnética desde os 380 *nm* até aos 780 *nm* com uma resolução de 0.9 *nm/píxel* e ainda é capaz de medir luminâncias tão baixas como 0.003 cd/m^2 . A caracterização electro-óptica foi realizada nas mesmas condições experimentais que a caracterização eléctrica utilizando um gerador de pulso *TTi40 MHz* e um amplificador *TREK-601C*.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate*

4.1.1 Síntese e difracção de raios-X

A síntese deste composto não foi efectuada exactamente como descrito na secção 3.1.2, tendo sido efectuadas algumas alterações, com o intuito de obter uma nova conformação molecular. O objectivo desta síntese era coordenar 4 ligandos monovalentes negativos de *1,3-Diphenyl-1,3-Propanedione* (DBM) com Eu^{3+} e um ião monovalente positivo para equilibrar a carga monovalente negativa resultante da coordenação previamente referida (figura 4.1), formando assim um composto de coordenação iónico.

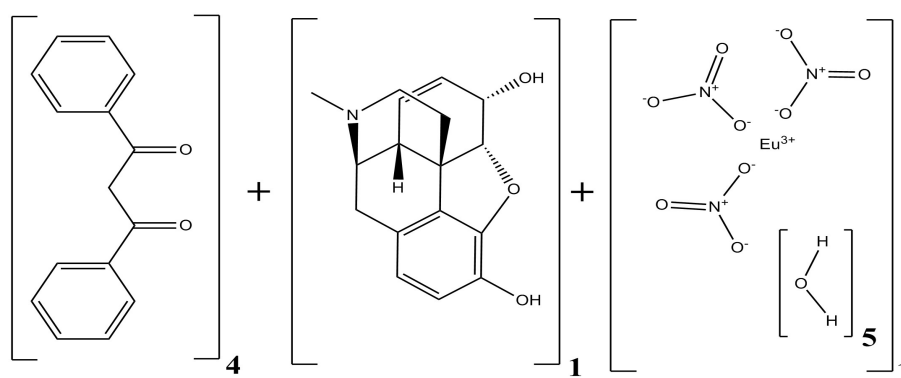


FIGURA 4.1: Diagrama de síntese do composto *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate*.

Para coordenar o ião de Európio da forma desejada, utilizaram-se 2 *mmol* de DBM em vez dos 1.5 *mmol* referidos no 3º passo do processo de síntese. Como esta alteração no 3º passo deu origem à formação de um composto de coordenação monovalente negativo,

a adição de um ligando neutro, como descrito no 6^o passo do processo de síntese, não faria sentido e como tal adicionou-se 0.5 *mmol* de ligando carregado monovalente positivo (morfina). Os solventes utilizados no processo de síntese deste composto foram o metanol e o *1,4-dioxane*.

Após a evaporação do solvente obteve-se um misto de pó e sólidos de aparência cristalina e amarelada. Com o auxílio de um microscópio separou-se e estudou-se um destes cristais através da técnica de difracção de raios-X de monocristal. No decorrer do processo de determinação da célula unitária, foi possível confirmar que o sólido seleccionado era cristalino e que o composto resultante cristalizou de acordo com um sistema cristalográfico Monoclínico e com os parâmetros de rede apresentados na tabela 4.1. Após o refinamento dos dados recolhidos pela difracção de raios-X foi possível comprovar que o composto de coordenação não se estruturou da maneira prevista mas sim da maneira apresentada na figura 4.2.

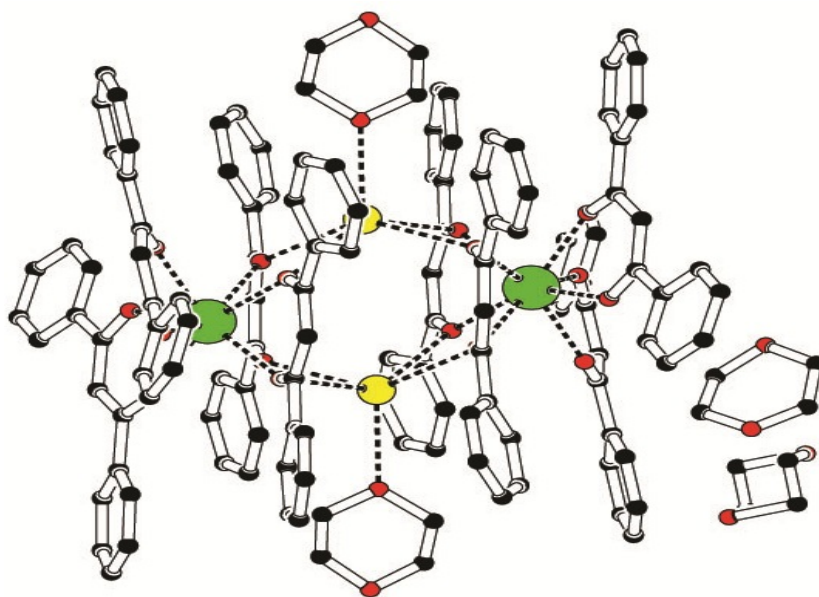


FIGURA 4.2: Estrutura molecular do composto de coordenação *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate*. Os átomos de hidrogénio são omitidos para efeitos de clareza.

O composto apresentado na figura estruturou-se de forma dimérica, estabelecendo uma ligação entre os dois iões de Európio através da formação de uma ponte de potássio coordenado com uma molécula de *1,4-dioxane* (figura 4.3-a)). Os iões de Európio estabeleceram ligações indirectas com os iões de potássio por intermédio dos átomos de oxigénio das moléculas de *DBM*, formando assim o suporte para a ponte de potássio/*1,4-dioxane*.

Esta conformação deve-se ao facto dos iões de potássio, provenientes da adição do metóxido de potássio, já estarem presentes na solução quando se adicionou o *DBM*. Desta forma, foi encontrada uma estrutura tridimensional centrossimétrica neutra e estável, onde cada ião de potássio tem como função compensar a carga electronegativa proveniente da esfera de coordenação do Európio. O resultado final desta agregação molecular foi a formação do composto de coordenação apresentado na figura 4.2. A adição da morfina após a formação da ponte de potássio/*1,4-dioxane* não foi suficiente para quebrar as ligações já efectuadas e substituí-las de forma a formar o composto iónico inicialmente previsto. Observando a figura 4.2, é ainda possível constatar a presença de dois solvatos de *1,4-dioxane*, um com geometria planar e outro não-planar, na célula unitária deste composto. Como era de esperar, estes solvatos apresentam desordem moderada e devido à sua localização difusa não foi possível refinar a ocupação. Além da desordem observada nos solvatos, foi também observada alguma desordem nas moléculas de *1,4-dioxane* presentes na ponte do dímero e nos *DBM* presentes nas imediações dos iões de potássio.

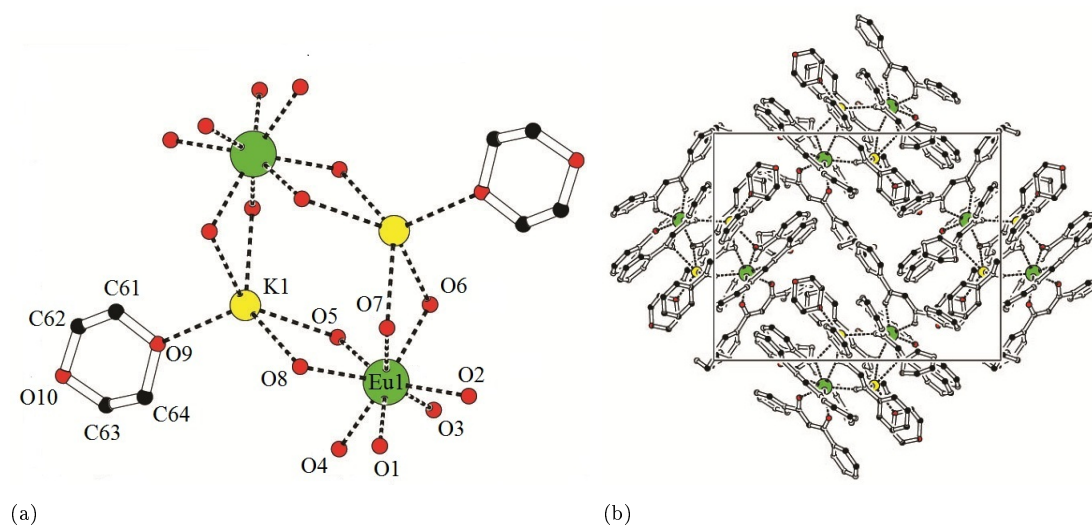


FIGURA 4.3: a) Esfera de coordenação dos iões de Európio presentes no dímero; b) Empacotamento atómico do dímero de Európio.

Como a célula unitária deste composto é centrossimétrica, metade do dímero é determinado por uma operação de simetria $-x, 0.5-y, 0.5-z$, incluindo os átomos de potássio e moléculas de *1,4-dioxane* que constituem a ponte do dímero. Desta forma, todos os átomos pertencentes à parte do dímero gerada por esta operação de simetria estão associadas ao índice *a* (e.g. Eu1a, O5a)

a	17.49 (5) Å
b	21.26 (5) Å
c	20.21 (4) Å
α	90°
β	123.75 ° (2)
γ	90°
Volume	6252 (3) Å ³
Grupo espacial	P2 ₁ /c
R1	0.045
GoF	0.886
Sistema Cristalográfico	Monoclínico
Comprimento de onda dos raios-X	0.7107 Å
Densidade	1.391 (g.cm ⁻³)
Ponto de fusão	253°C
Formula	C ₁₄₀ H ₁₃₆ K ₂ Eu ₂ O ₂₆

TABELA 4.1: Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura molecular deste composto.

Átomos	Distância (Å)
Eu1-O1	2.344
Eu1-O2	2.359
Eu1-O3	2.367
Eu1-O4	2.384
Eu1-O5	2.427
Eu1-O6	2.413
Eu1-O7	2.459
Eu1-O8	2.409
Eu1-Eu1a	6.848
Eu1-K1	4.257

Átomos	Ângulo (°)
O1-Eu1-O2	71.73
O3-Eu1-O4	71.50
O5-Eu1-O6	69.19
O7-Eu1-O8	68.96

TABELA 4.2: Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação.

Neste dímero, cada íon de Európio coordenou-se com 4 moléculas de *DBM*, tendo, cada uma delas, estabelecido duas ligações de coordenação com o Európio através de dois átomos de oxigénio. Desta forma, a esfera de coordenação do lantanídeo é constituída por oito ligações de Eu...O cujos comprimentos são apresentados na tabela 4.2. Os átomos de oxigénio que estabelecem estas ligações dispõem-se em torno do Európio de acordo com uma geometria muito comum em compostos de coordenação com Lantanídeos deste tipo, denominada prisma-antiquadrado (figura 4.3-a)) [71, 72]. Analisando as distâncias Eu...O apresentadas na tabela 4.2, é possível comprovar que o comprimento das ligações com átomos de oxigénio que fazem parte da ponte são superiores aos comprimentos das suas homólogas que não fazem parte. No entanto, para os ângulos formados entre o lantanídeo e dois átomos de oxigénio do mesmo ligando, é observada a tendência inversa,

ou seja, os ângulos maiores são verificados para os átomos que não fazem parte da ponte. Desta forma, é possível concluir que a presença dos átomos de potássio, juntamente com a dupla coordenação destes átomos de oxigénio, têm um efeito directo e significativo na formação da esfera de coordenação do Európio e consequentemente na distribuição electrónica à volta do mesmo.

Comparando as distâncias $\text{Eu}\cdots\text{O}$ presentes neste composto com as relatadas na literatura, constata-se que estão dentro dos valores típicos (i.e. entre os 2.30 Å e os 2.50 Å). O mesmo se verifica para os ângulos que assumem valores á volta dos 70° [42, 49, 50, 73].

Em termos de empacotamento atómico, cada dímero presente num plano tem uma orientação perpendicular à dos dímeros circundantes (figura 4.3-b). Contudo, esta tendência não se verifica ao longo do terceiro eixo visto, segundo essa direcção, os dímeros estarem empacotados com a mesma orientação. Quanto ao refinamento, o parâmetro $R1$ é um dos mais importante porque traduz a relação de aproximação que os dados recolhidos têm com a estrutura molecular refinada. O valor de $R1$ necessário para publicação em revistas da especialidade é normalmente 5% ou inferior. Como este composto apresenta uma valor de $R1$ igual a 4.5% pode-se afirmar que a estrutura molecular obtida é uma boa aproximação à estrutura molecular real do composto.

Finda a caracterização da amostra por difracção de raios-X, prosseguiu-se para a caracterização complementar através da técnica de raios-X de pó. A utilização desta técnica teve como objectivo avaliar qual o grau de pureza do composto sintetizado através da comparação com o difractograma de pó simulado pelo software de refinamento de estruturas. O difractograma de pó simulado foi obtido através da ferramenta *SimPowderP* do software de visualização molecular *PLATON* e dos parâmetros provenientes da recolha de difracção de raios-X de monocristal. A simulação foi feita para radiação de cobre com um comprimento de onda $\lambda=1.54178$ Å por forma a reproduzir as condições experimentais da difracção de pó o mais fidedignamente possível.

Observando a figura 4.4 e comparando os dois padrões de difracção pode-se concluir que o padrão de difracção simulado não é uma perfeita sobreposição do experimental. Antes de mais, é importante referir que existe uma contribuição do material amorfo existente na amostra e do próprio capilar que contém a amostra, na região angular $4.94^\circ \leq \theta \leq 37^\circ$ sob a forma de uma lomba. Examinando ambos os difractogramas é possível observar que os principais picos de difracção do difractograma experimental são também observados no difractograma simulado, para os mesmos valores de θ_{hkl} . Contudo, as

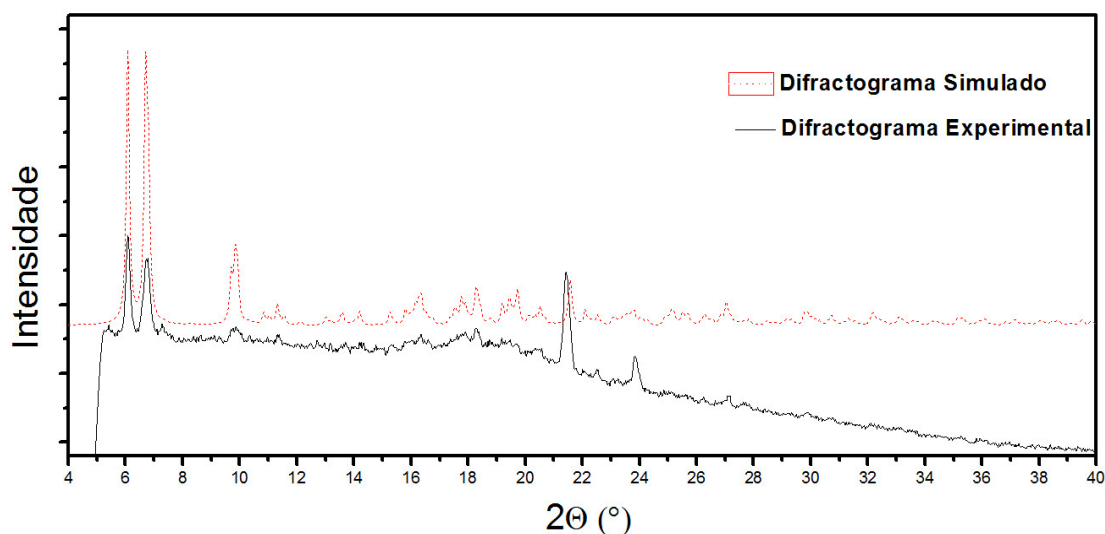


FIGURA 4.4: Diffractogramas de pó simulado e experimental do composto de Európio.

suas intensidades relativas não são semelhantes devido à presença de contaminantes na amostra. Apesar dos esforços realizados para eliminar a presença de contaminantes como o nitrato de potássio e a própria morfina, não foi possível eliminá-los completamente.

4.1.2 Espectroscopia

O espectro de infravermelho característico deste dímero de európio é apresentado na figura 4.5 em conjunto com os espectros do *DBM* e da *1,4-dioxane* para efeitos de análise comparativa. As regiões entre os 3200 e 4000 cm^{-1} e os 1750 e 2600 cm^{-1} são regiões onde aparecem habitualmente bandas de absorção de contaminantes atmosféricos e como resultado foram omitidas para efeitos de clareza.

O solvente *1,4-dioxane* é considerado um éter e como tal apresenta duas bandas de absorção características do alongamento assimétrico das ligações C-O-C (1125 cm^{-1}), C-H (2850 a 3100 cm^{-1}) e uma banda característica do alongamento simétrico das ligações C-O-C (872 cm^{-1}). Como existem 4 moléculas de *1,4-dioxane*, dois solvatos e duas coordenadas com o íão de potássio, é normal que estas bandas estejam presentes no composto final. Todavia, as bandas de absorção do composto final observadas na região 2850 a 3100 cm^{-1} não são apenas provenientes das ligações C-H da *1,4-dioxane* mas também das do *DBM* [36, 62, 63, 74].

As bandas de absorção observadas entre os 1450 e 1600 cm^{-1} são características do alongamento das ligações C-C dos anéis aromáticos e das ligações C=O presentes nas dicetonas. As bandas existentes nesta região são mais largas e achatadas antes da complexação, mas no entanto, apresentam-se mais estreitas após a complexação. Por

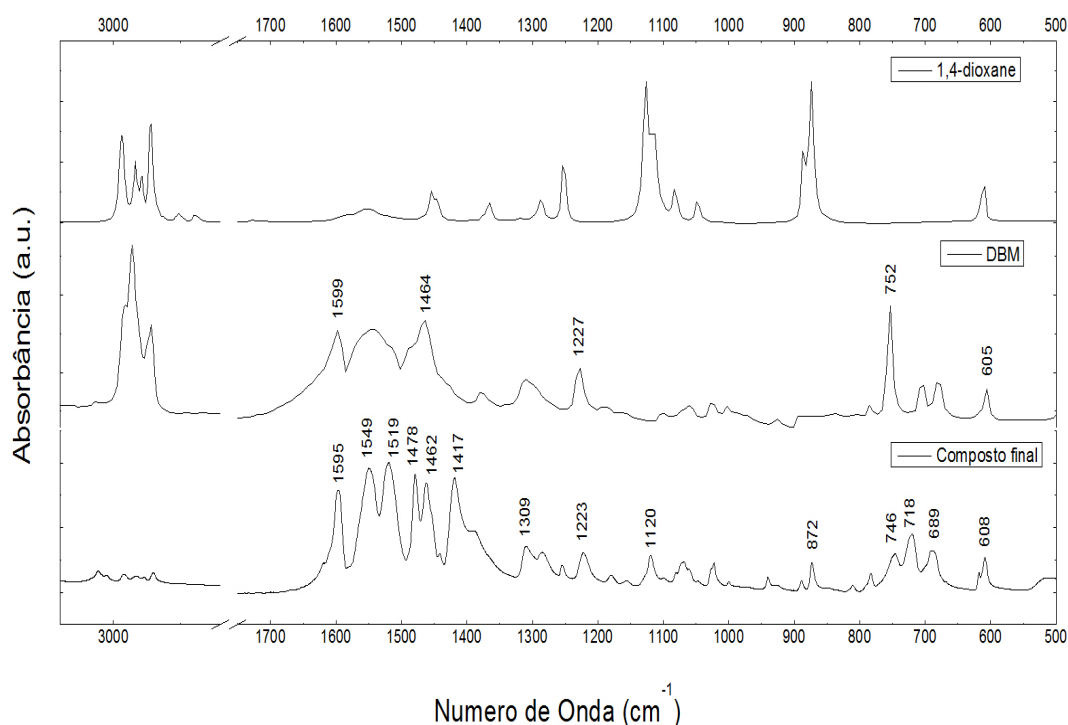


FIGURA 4.5: Espectros de infravermelho do dímero de Európio e dos reagentes utilizados na síntese deste composto.

vezes, no processo de complexação, o estreitamento de uma banda de absorção larga pode dar origem a duas bandas mais estreitas. Comparando o composto final com o *DBM* observa-se precisamente este fenómeno, que é geralmente um bom indicador da existência de complexação. Adicionalmente, as bandas de absorção observadas entre os 1000 e 1120 cm^{-1} , tanto para o *DBM* como para o composto final, são características de uma deformação anti-simétrica dos anéis aromáticos [49, 50, 75].

De seguida, numa tentativa de avaliar se o composto sintetizado possuía propriedades ópticas foram adquiridos dados relativos à absorção e emissão do mesmo. O tratamento desses resultados resultou nos espectros de excitação e emissão.

Como já foi mencionado anteriormente, o espectro de excitação é a variação da intensidade relativa da energia absorvida relaxada sob processos radiativos em função do comprimento de onda da radiação incidente na amostra. Então, observando a figura 4.6 é possível constatar que este composto absorve radiação com comprimentos de onda compreendidos entre os 250 nm e os 500 nm . O espectro de excitação assume a forma de uma banda larga, onde o valor máximo de absorção de radiação relaxada sob processos radiativos é verificado para $\lambda = 420 \text{ nm}$. Em seguida foram recolhidos dados relativos à emissão do composto utilizando um comprimento de onda de excitação $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

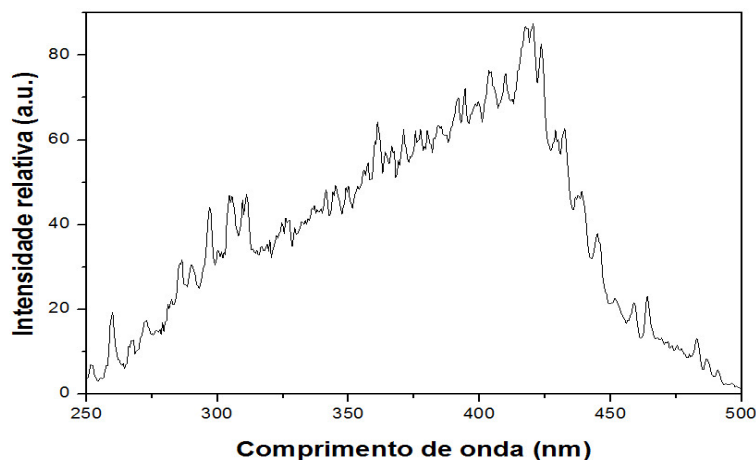


FIGURA 4.6: Espectro de excitação do dímero de Európio.

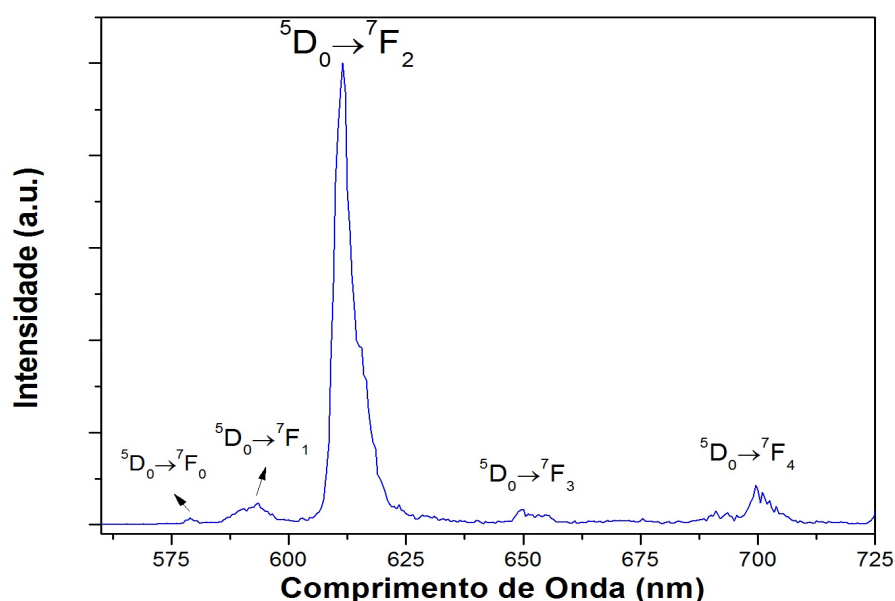


FIGURA 4.7: Espectro de emissão do dímero de Európio.

Analisando a figura anterior, é possível comprovar que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente à cor vermelha, como previsto pela literatura [37, 42]. Observando o espectro de emissão deste composto é possível comprovar a existência de 5 processos de relaxação radiativos, cada um correspondente a uma transição electrónica entre as camadas sub-orbitais 5D_0 e 7F_J (para $J=0,1,2,3,4$) da camada $4f$ do Európio. As bandas de emissão relativas às transições electrónicas estão situadas nas mesmas regiões que as reportadas na literatura para compostos semelhantes [42, 75, 76]. A transição electrónica de ocorrência mais provável é, de acordo com o espectro, a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, e como resultado a emissão de fótons com $\lambda \approx 611 \text{ nm}$ será muito superior à emissão gerada pela segunda transição mais provável. Observando a transição

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais cuidadosamente verifica-se a existência de um pequeno patamar a meia altura, consistente com a natureza hipersensitiva desta transição. A consequência desta hipersensitivização manifesta-se sob a forma de uma forte dependência da eficiência dos processos radiativos com o meio envolvente em redor do Eu^{3+} [77]. A diferença relevante entre as intensidades dos processos radiativos associados às duas transições electrónicas mais intensas dá origem a uma emissão mais localizada e específica. Esta característica do espectro, em conjunto com o estreitamento da banda de emissão mais intensa, é outro bom indicador de que houve complexação [42].

Após determinar os espectros de excitação e emissão traçou-se o gráfico do número de fótons que incide no detector em função do tempo decorrido (figura 4.8) para obter informação sobre o tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto.

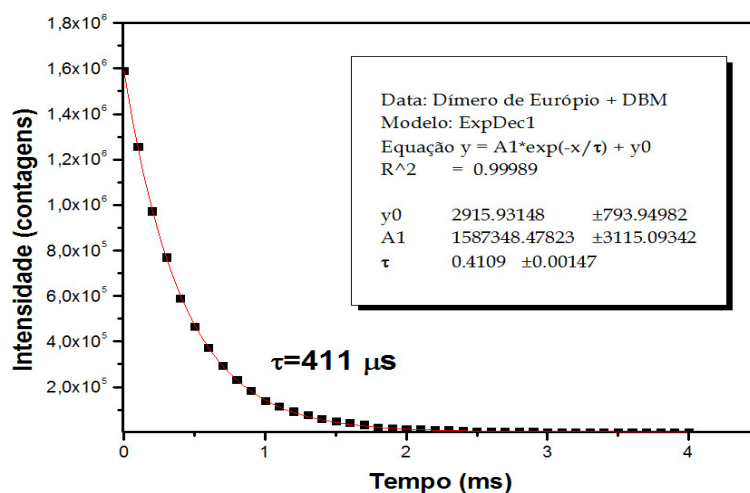


FIGURA 4.8: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do dímero de Európio.

Observando a figura 4.8 é possível comprovar que a duração do decaimento do processo radiativo global deste composto segue uma distribuição exponencial. Como tal, utilizou-se a equação $y = Ae^{\left(\frac{-x}{\tau}\right)} + y_0$ para fazer o ajuste não linear a esta curva de maneira a determinar o tempo de decaimento do processo radiativo global. Nesta equação, y é a intensidade da emissão para um determinado instante x , A é a intensidade da emissão para o instante $x = 0$ s e y_0 é o *offset*. Tendo em conta que o tempo de decaimento é igual a $411 \mu\text{s}$ e que as transições electrónicas observadas para este composto obrigam a uma inversão do spin, pode-se classificar este composto como fosforescente. Este valor do tempo de decaimento está na mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura [42, 78]. De acordo com *Biju et al.* [42], tempos de decaimento mais longos

estão relacionados com a predominância dos processos de relaxação energética radiativos sobre os não radiativos.

4.1.3 Medidas Magnéticas

Visto este composto de Európio ter-se estruturado de forma dimérica surgiu a possibilidade de realizar medidas magnéticas por forma a verificar se existia um acoplamento anti-ferromagnético muito fraco entre os iões de Európio presentes no dímero, como reportado na literatura [65]. Os dados experimentais relativos à resposta magnética deste material foram adquiridos utilizando o equipamento experimental apresentado na secção 3.4.1 de acordo com a configuração experimental mencionada na secção 3.4. Foi realizada a correcção experimental aos dados obtidos referentes à contribuição magnética do porta-amostra (para $B=1$ T).

Para averiguar a existência desta interacção, começou-se por supor que não havia interacção entre iões de Európio e adoptou-se um modelo teórico em que cada um destes átomos tinha uma resposta magnética independente da resposta dos seus vizinhos. Para testar esta hipótese, fez-se o ajuste à recta experimental utilizando a equação 2.13, mas este não descreveu perfeitamente a curva experimental. Como consequência, o passo seguinte foi realizado em conjunto com um aluno a frequentar a cadeira de Matéria Mole e Materiais de Baixa Dimensão leccionada pela Professora Manuela Silva. Visto o comportamento do material não poder ser descrito apenas pela equação 2.13, assumiu-se a presença de uma impureza magnética e somou-se a sua contribuição magnética à equação 2.13, dando origem à equação 4.1. Esta equação está dividida em duas componentes, o primeiro termo corresponde à equação 2.13, que traduz a contribuição paramagnética do ião Eu^{3+} e o segundo termo que corresponde à contribuição paramagnética de uma impureza. Este segundo termo contabiliza uma contribuição paramagnética da impureza dependente da temperatura pela lei de Curie e outra independente da temperatura.

$$\chi_{\text{total}} = \chi_{\text{Eu}^{3+}} + \left(\frac{\alpha}{T} + b \right)_{\text{imp}} \quad (4.1)$$

O resultado do uso da equação 4.1 no ajuste é apresentado na figura 4.9. Como se pode observar a introdução da contribuição de uma impureza paramagnética resultou num ajuste quase perfeito entre os dados experimentais e o modelo teórico, havendo apenas pequenas discrepâncias nas zonas de inflexão de χ . Desta forma, concluiu-se que não existe interacção entre os iões de Európio presentes no dímero e que o material tem

um comportamento paramagnético. Deste ajuste, ainda foi possível determinar o valor da separação dos estados energéticos E_J da camada 4f do Európio, que assume o valor $\lambda = 478$ K. Este valor é da mesma ordem de grandeza que os valores apresentados na literatura (ver [79]), mas no entanto, essa diferença pode ser atribuída ao meio químico envolvente do Eu^{3+} .

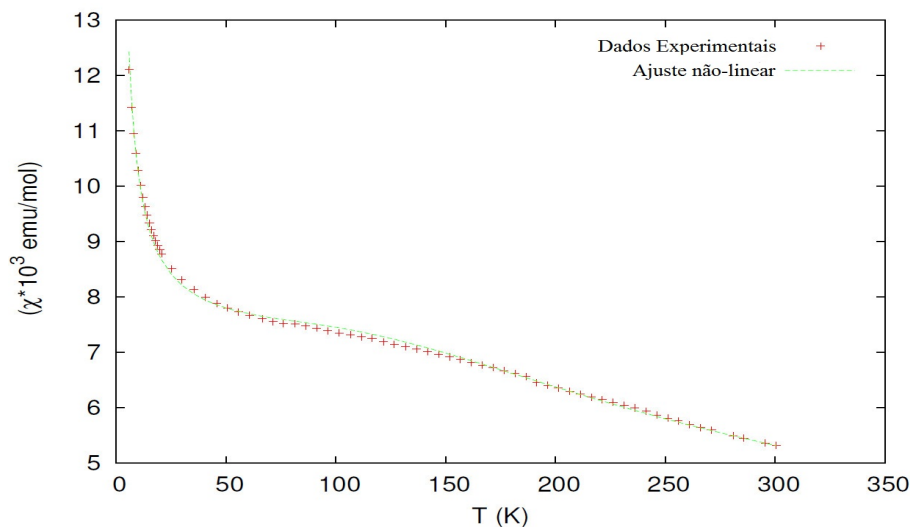


FIGURA 4.9: Dados experimentais da susceptibilidade molar em função da temperatura do composto juntamente com o ajuste não linear teórico da mesma, segundo o modelo monomérico.

A implementação da equação responsável pelo ajuste não linear dos dados experimentais foi efectuada através da concepção de um algoritmo na linguagem de programação Python (ver Apêndice B).

4.1.4 Fabrico do *OLED*, medidas eléctricas e electro-ópticas

O composto *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Europium(III) di-(1,4-dioxane)solvate*, ou *eutl* para efeitos de simplicidade, foi utilizado como camada emissora em 4 dispositivos *OLED* fabricados em duas ocasiões distintas. Na tabela 4.3 são apresentados os parâmetros de fabrico importantes relativos a todos esses *OLEDs* fabricados, permitindo desta maneira, relacioná-los posteriormente com as propriedades eléctricas e electro-ópticos de cada um dos *OLEDs*.

Findo o processo de fabrico, todos estes *OLEDs* foram caracterizados electricamente e como consequência a curva *I-V* característica de cada um deles foi obtida. Após terem sido efectuadas as correcções apresentadas no Apêndice A obtiveram-se as curvas *J-V*

Dispositivo	Estrutura	Camada emissora	Espessura da camada emissora (nm)
<i>OLED</i> 1	figura 3.11-a)	17.22 mg <i>eutl</i> / 1ml de acetona	57
<i>OLED</i> 2	figura 3.11-a)	31.27 mg <i>eutl</i> / 1ml de acetona	94
<i>OLED</i> 3	figura 3.11-b)	5 mg PVK / 0.5ml de Clorobenzeno + 8.61 mg <i>eutl</i> / 0.5 ml de acetona	53
<i>OLED</i> 4	figura 3.11-c)	5 mg PVK / 0.5ml de Clorobenzeno + 8.61 mg <i>eutl</i> / 0.5 ml de Clorobenzeno + 0.5 ml de Clorofórmio	51

TABELA 4.3: Parâmetros de fabrico dos *OLEDs* que têm o composto *eutl* presente na camada emissora.

para os *OLEDs* 1 e 2 (figura 4.10), e para o 4 (figura 4.12). As caracterizações eléctrica e electro-óptica do *OLED* 3 ainda estão a decorrer em Madrid.

Observando as curvas *J-V* dos díodos 3 e 4 do *OLED* 1 é possível constatar que ambos os díodos apresentam boas propriedades eléctricas e que o díodo 3 conduz corrente eléctrica mais facilmente que o díodo 4. No entanto, o díodo 3 entra na zona de saturação para valores da tensão de polarização acima de 3.10 V. Para evitar danificar o dispositivo, a aquisição de dados foi interrompida. Quanto à curva *J-V* do díodo 4, testifica-se que existe uma condução eléctrica estável para valores da tensão de polarização abaixo dos 2.5 V. Acima deste valor, o funcionamento do dispositivo é mais instável devido à oscilação dos valores da densidade de corrente eléctrica. Tal como para o outro díodo do mesmo dispositivo, a aquisição de dados teve de ser interrompida para não danificar o dispositivo.

Relativamente ao *OLED* 2, pode-se afirmar que é menos eficiente que os seus homólogos em termos de capacidade de conduzir corrente eléctrica. Isto porque, apesar de se estabelecer uma diferença de potencial semelhante à dos seus homólogos, este díodo conduz muito menos corrente eléctrica. Ao examinar o dispositivo sob excitação de uma luz ultravioleta (figura 4.11-b) foi possível concluir que a parte central deste dispositivo não emitia luz vermelha. Este teste singelo suportou a hipótese deste dispositivo ter um defeito de fabrico. Após análise bibliográfica (ver referência [80]) chegou-se à conclusão que quando se depositou a solução de *eutl* sobre a camada *PEDOT:PSS* houve dissolução parcial da última, formando-se uma camada única de *PEDOT:PSS/eutl* e comprometendo

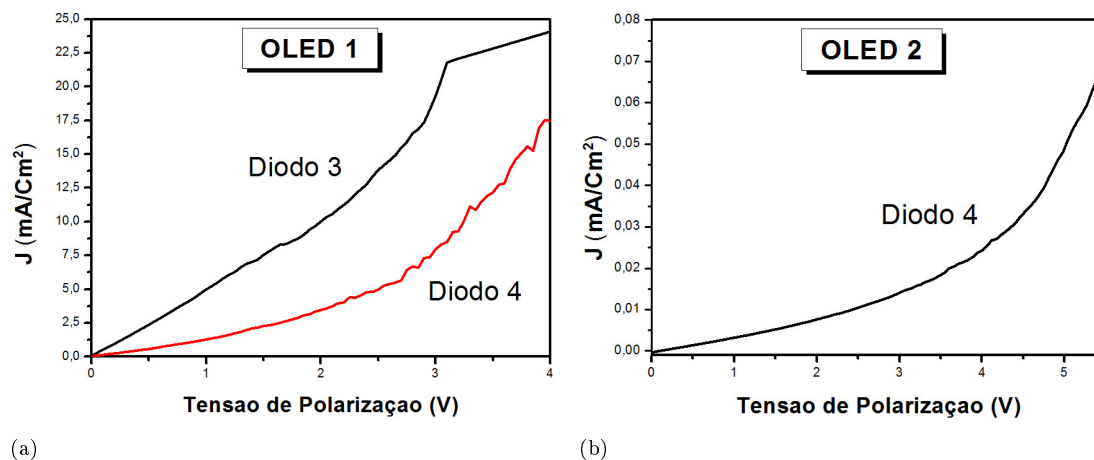


FIGURA 4.10: a) Curvas J - V dos díodos 3 e 4 do *OLED* 1 b) Curva J - V do díodo 4 do *OLED* 2.

a condução eléctrica do dispositivo. Este fenómeno de má condução eléctrica estava associado a um efeito isolador causado pelo aumento da banda de energias proibidas da camada resultante da fusão da camada emissora com a *HTL*. Se examinarmos a curva J - V do díodo 4 do *OLED* 2 conclui-se que não existem sinais de saturação e que a curva J - V apresenta indícios de instabilidade na condução de corrente eléctrica.

Apesar de ambos os *OLEDs* 1 e 2 terem sido capazes de conduzir corrente eléctrica, um muito mais eficazmente que o outro, e apresentarem uma curva J - V satisfatórias, não apresentaram *EL*. Após a análise extensiva do problema, concluiu-se que não se estava a observar *EL* devido à recombinação dos pares electrão-lacuna não estar a ocorrer na camada emissora mas sim nas camadas adjacentes. A forma encontrada para ultrapassar esta situação foi a alteração do esquema energético do *OLED* para outro mais favorável. Como resultado, adicionou-se uma *ETL* ao *OLED* e um material hospedeiro à camada emissora, passando o composto *eutl* a ser considerado um dopante. Deste modo, os *OLEDs* que foram fabricados de acordo com a estrutura da figura 3.11-c) podem ser classificados como *PHOLEDs*. Adicionalmente, também se alterou o solvente no qual se dissolveu o *eutl*, de maneira a evitar repetir a mesma anomalia eléctrica verificada para o *OLED* 2. As alterações efectuadas tiveram também em conta os níveis energéticos das *HOMO* e *LUMO* das camadas adjacentes à camada emissora.

Desta forma, foram fabricados os *OLEDs* 3 e 4. No *OLED* 3, manteve-se a mesma arquitectura dos anteriores, alterando apenas a constituição da camada emissora, como pode ser observado na tabela 4.3. Já no *OLED* 4, manteve-se a constituição da camada emissora do *OLED* 3, adicionou-se uma *ETL* de TiO_2 e alterou-se a constituição do

cátodo para um só de alumínio. Os esforços para contornar os problemas associados à *EL* culminaram no bom desempenho elétrico do *OLED* 4 e na obtenção do tão cobiçado espectro de *EL* (figura 4.12).

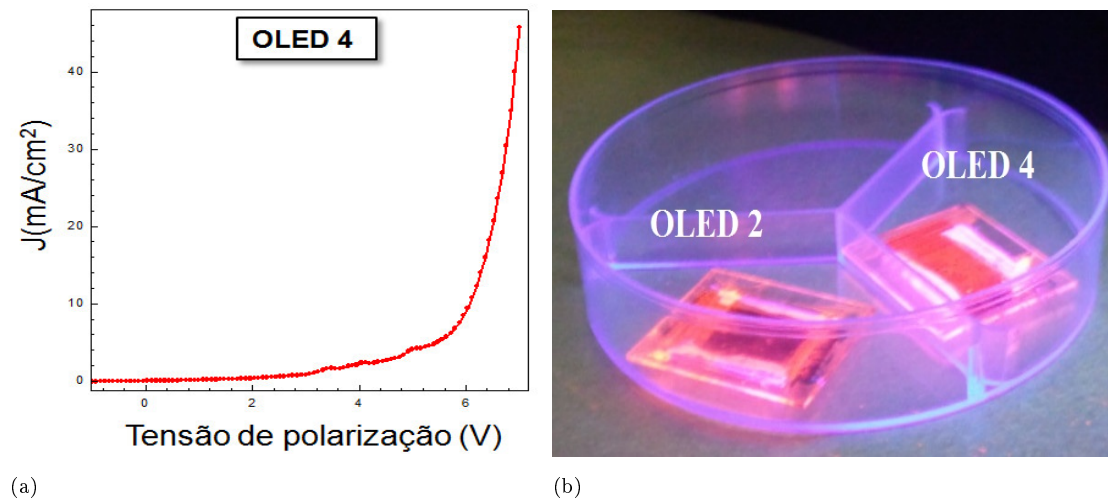


FIGURA 4.11: a) Curva J - V do *OLED* 4; b) Fotoluminescência dos *OLEDs* 2 e 4 quando excitados por uma luz ultravioleta ($\lambda = 365$ nm).

A curva J - V do *OLED* 4 mostra que o díodo 2 desde dispositivo conduz correntes elétricas até aos 50 mA sem alterar a estabilidade do dispositivo, necessitando apenas de uma tensão de polarização claramente inferior às reportadas na literatura [49, 76, 81, 82]. Comparando esta curva com as dos restantes *OLEDs* fabricados, constata-se que a sua forma é a mais aproximada à do modelo do díodo real apresentada na literatura [33].

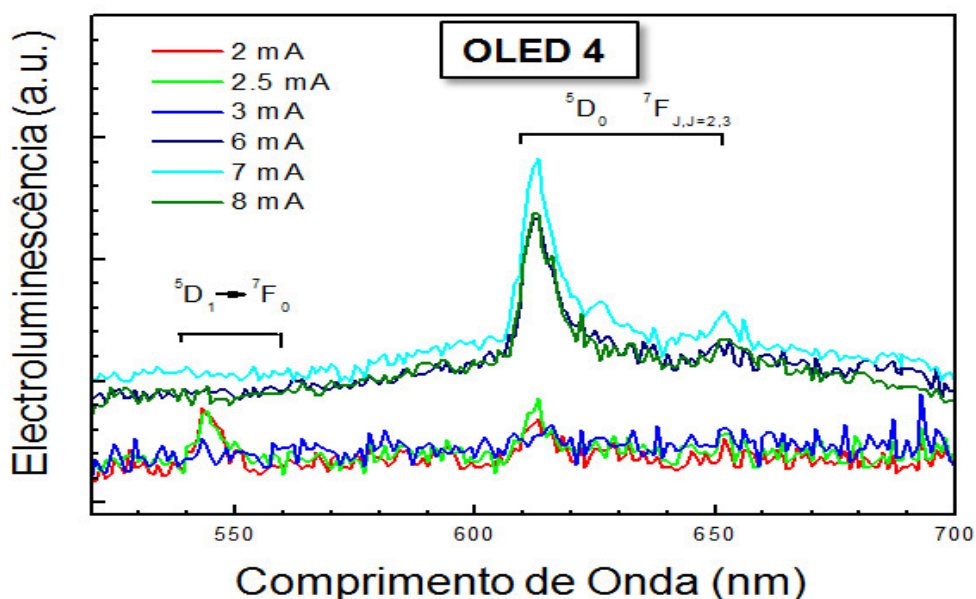


FIGURA 4.12: Espectro de *EL* do *OLED* 4.

Examinando a figura 4.12 é possível constatar que só começa a ser observada *EL* para correntes de polarização superiores a 6 mA. Este comportamento é congruente com as propriedades eléctricas do dispositivo apresentadas na figura 4.11-a). Tendo em conta os valores típicos da corrente e da tensão de polarização de *OLEDs* fabricados com compostos de coordenação semelhantes, pode-se afirmar que o *OLED* 4 tem um espectro de *EL* perfeitamente normal, tanto em termos de formato como de parâmetros eléctricos [49, 76, 81, 82]. Aliás, este *OLED* ainda pode ser considerado mais eficiente visto apresentar emissão de luz vermelha pelo processo de *EL* para valores de densidade de corrente e tensão de polarização inferiores aos reportados na literatura [49, 76, 81, 82]. Observando o espectro *EL* consegue-se verificar a presença de processos radiativos provenientes das transições electrónicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ bem como a ausência das bandas de emissão respectivas às restantes transições electrónicas. Estas características fazem com que o espectro *EL* não seja uma sobreposição fidedigna do espectro de fotoluminescência, o que é considerado normal de acordo com a literatura [49, 76, 81, 82]. Em termos quantitativos e qualitativos, esta emissão de estado sólido originada pelo processo de *EL* foi mais do que suficiente para provar que este dispositivo é capaz de emitir radiação electromagnética perceptível ao olho humano. Foi também suficiente para demonstrar que este composto é muito promissor quando utilizado como camada emissora de um *OLED*.

4.2 *Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)*

4.2.1 Síntese e difracção de raios-X

A síntese deste composto foi efectuada *ipsis verbis* como descrito na secção 3.1.2. O objectivo inicial da síntese era formar um composto de coordenação monomérico com um ião Eu^{3+} como átomo central, 3 moléculas de *1-(4-Chlorophenyl)-4,4,4-Trifluoro-1,3-butanedione* como ligandos carregados e uma molécula de *5-Chloro-1,10 Phenanthroline* como ligando neutro (figura 4.13).

Após a evaporação do total do solvente, obteve-se muito pouca quantidade de pó de cor laranja escuro. No entanto, com o auxílio do microscópio foi possível recuperar alguns sólidos transparentes de aparência cristalina. No decorrer do processo de determinação

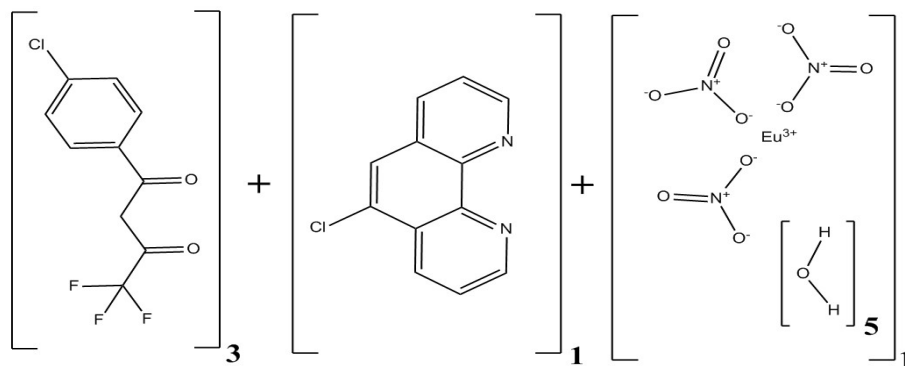


FIGURA 4.13: Diagrama de síntese do composto *Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)*.

da célula unitária, a maior parte destes sólidos apresentaram um padrão de difracção característico de compostos inorgânicos (i.e. volume da célula unitária na ordem dos 300 a 600 Å³ e reflexões dos planos hkl no espaço recíproco muito distantes e intensas). Visto terem aparecido vários cristais com estes parâmetros de rede, foi efectuada uma recolha por forma a determinar a sua natureza. Os dados resultantes dessa recolha indicaram que o contaminante era nitrato de potássio. Como resultado, excluiu-se a hipótese de ser o composto pretendido. Contudo, dois dos sólidos recolhidos apresentaram um padrão de difracção característico dos compostos de coordenação sintetizados (i.e. reflexões dos planos hkl no espaço recíproco muito próximas e volumes da célula unitária acima dos 1200 Å³) [42, 49, 50]. O facto mais surpreendente resultante do estudo de ambos os cristais foi terem parâmetros de rede diferentes. Após a recolha e tratamento dos dados provenientes da difracção de raios-X de monocristal foi possível testificar que o primeiro cristal deu origem ao composto discutido nesta secção e representado na figura 4.14 enquanto o outro cristal deu origem ao composto discutido na secção 4.3, representado na figura 4.16.

O composto apresentado na figura 4.14 estruturou-se de forma dimérica, de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 4.4, estabelecendo uma ponte entre iões Eu^{3+} formada por duas moléculas de metanol. Como a célula unitária é centrossimétrica, metade do dímero é determinado por uma operação de simetria $-x, -y, -z$, incluindo uma das moléculas de metanol que constitui a ponte. Desta forma, todos os átomos pertencentes à parte do dímero gerada por esta operação de simetria estão associadas ao índice a (e.g. $\text{Eu}1a, \text{O}5a$). Cada ião Eu^{3+} encontra-se coordenado com dois ligandos carregados por intermédio de quatro ligações $\text{Eu} \cdots \text{O}$ e com um ligando neutro por intermédio de duas ligações $\text{Eu} \cdots \text{N}$. Como o ião Eu^{3+} coordenou com duas moléculas de metanol

ao invés de coordenar com um terceiro ligando monovalente negativo, estas tiveram de compensar a carga eléctrica em falta para ambos os iões. Consequentemente, cada molécula de metanol perdeu o hidrogénio que se encontrava ligado ao oxigénio, ficando assim carregada negativamente. O resultado final foi um composto de coordenação neutro e estável.

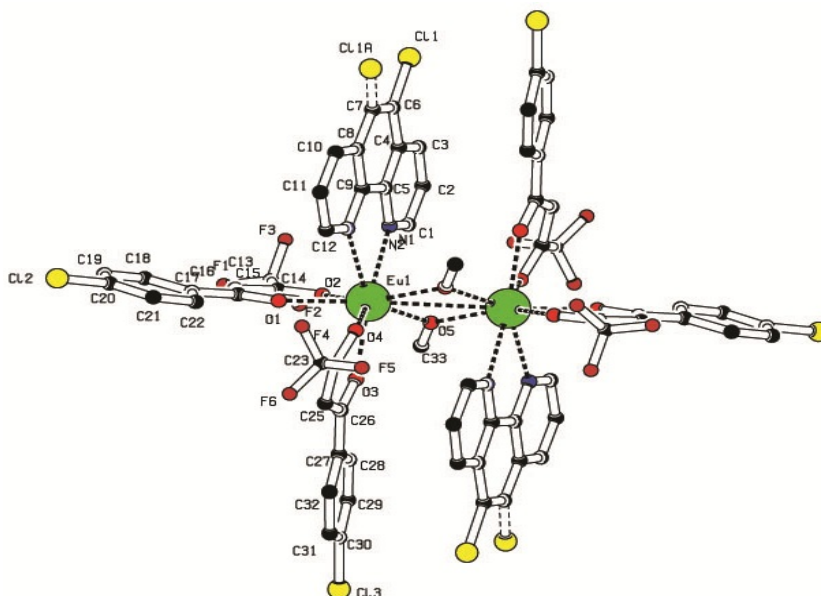


FIGURA 4.14: Estrutura molecular do composto *Tetra(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium(III)*. Os átomos de hidrogénio são omitidos para efeitos de clareza.

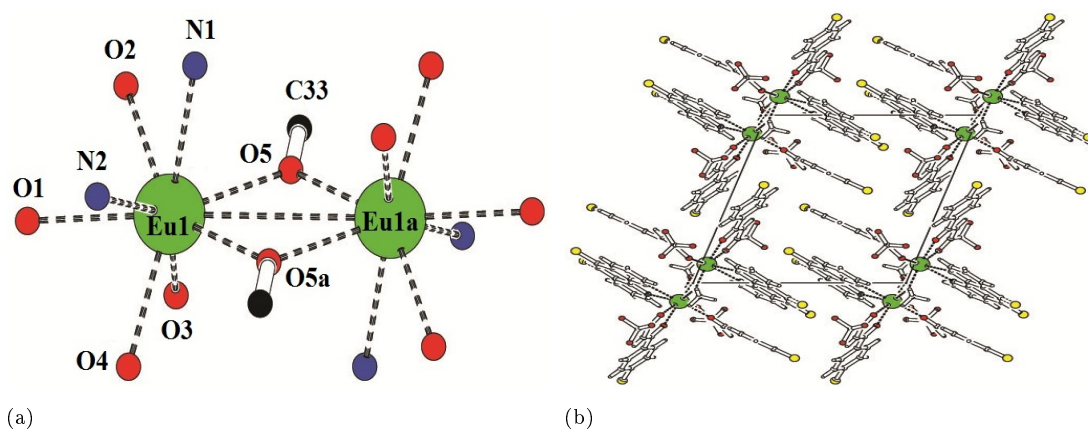


FIGURA 4.15: a) Esfera de coordenação dos iões de Európio presentes no dímero; b) Empacotamento atómico do dímero de Európio.

A partir da tabela 4.5 é possível constatar que as ligações de coordenação $\text{Eu} \cdots \text{O}$ do metanol são mais curtas que as restantes por uma ordem de grandeza. Contudo, ambas estão dentro dos valores típicos reportados na literatura para este tipo de ligações de coordenação. Quanto às ligações $\text{Eu} \cdots \text{N}$, verifica-se que são um pouco mais compridas

do que as $\text{Eu}\cdots\text{O}$, o que é normal nestes compostos. O comprimento das mesmas também é concordante com os valores típicos apresentados na literatura [42, 46, 49, 50]. O mesmo se verifica para os ângulos, que assumem valores à volta dos 70° para os átomos de oxigénio e 60° para os átomos de azoto. Observando a esfera de coordenação apresentada na figura 4.17-a) verifica-se mais uma vez os átomos coordenados com o Európio estão dispostos de acordo com uma geometria prisma anti-quadrado [42, 49, 50, 71, 72].

a	10.26 (11) Å
b	12.92 (15) Å
c	15.06 (16) Å
α	72.18°(6)
β	80.46°(6)
γ	84.81°(6)
Volume	1872 (4) Å ³
Grupo espacial	P-1
R1	0.04
GoF	0.997
Sistema Cristalográfico	Triclínico
λ dos raios-X	0.7107 Å
Densidade	1.589 (g.cm ⁻³)
Formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{38}\text{Cl}_6\text{Eu}_2\text{O}_{10}$ N_4F_{12}

TABELA 4.4: Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura.

Átomos	Distância (Å)
Eu1-O1	2.421
Eu1-O2	2.381
Eu1-O3	2.392
Eu1-O4	2.397
Eu1-O5	2.301
Eu1-O5a	2.301
Eu1-N1	2.642
Eu1-N2	2.64
Eu1-Eu1a	3.743
Átomos	Ângulo (°)
O1-Eu1-O2	69.72
O3-Eu1-O4	70.93
O5-Eu1-O5a	70.91
N1-Eu1-N2	61.34

TABELA 4.5: Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação.

Em termos de empacotamento, os dímeros encontram-se alinhados segundo a mesma direcção formando colunas ao longo do eixo do z . Este composto contém apenas um dímero por célula unitária.

Em termos de refinamento, o parâmetro R1 assume um valor de 4%, como pode ser observado na tabela 4.4. Este valor é um bom indicador de que a estrutura molecular

apresentada na figura 4.14 é uma boa aproximação à estrutura real do composto. Contudo, é importante referir que o átomo de Cloro presente na *5-Chloro-1,10-phenanthroline* apresenta alguma desordem. O refinamento da ocupação indicou que este átomo liga-se com o átomo C6 em 83% das células unitárias do composto e ao C7 em apenas 17%. Já nos ligandos carregados, observa-se alguma desordem nas extremidades, mais precisamente no grupo CF₃ e no átomo de Cloro. Todavia, não houve necessidade de refinar a ocupação nestes casos.

Finda a caracterização da amostra por difracção de raios-X de monocristal, prosseguiu-se para a caracterização complementar através da técnica de raios-X de pó. Infelizmente, não foi possível obter um difractograma de pó para este material visto o mesmo ter provado ser amorfo em mais de uma ocasião. Para tornar a situação mais difícil, a escassez de material impediu qualquer caracterização posterior e o fabrico de um protótipo *OLED*. Ainda foram realizados esforços para reproduzir este composto (secção 4.6), mas todo o material obtido foi novamente amorfo, e como tal, foi impossível estabelecer uma correlação entre os dois e resumir o processo de caracterização.

4.3 *Tris (1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10 Phenanthroline) Europium(III)*

4.3.1 Síntese e difracção de raios-X

Como este composto foi obtido da mesma amostra que o da secção 4.2, o processo de síntese que o originou foi inexoravelmente igual. O segundo cristal, que deu origem à descoberta do composto apresentado nesta secção, foi recolhido numa ocasião posterior ao cristal que deu origem ao composto da secção 4.2. Isto porque, este segundo cristal foi recolhido após a evaporação da solução resultante de uma tentativa de recristalização. Infelizmente, duas horas após o início da recolha de dados no difractómetro de monocristal, o cristal deteriorou-se diminuindo de forma significativa a qualidade dos dados experimentais obtidos. Após terminar o refinamento desta estrutura, o valor obtido para R1 foi 10.9%. Não obstante, a qualidade do refinamento foi suficiente para determinar com certeza que o composto representado na figura 4.16 corresponde à estrutura cristalina do segundo cristal.

Este composto estruturou-se de forma monomérica de acordo com os parâmetros de rede apresentados na tabela 4.6. Observando a figura 4.16, constata-se que o ião

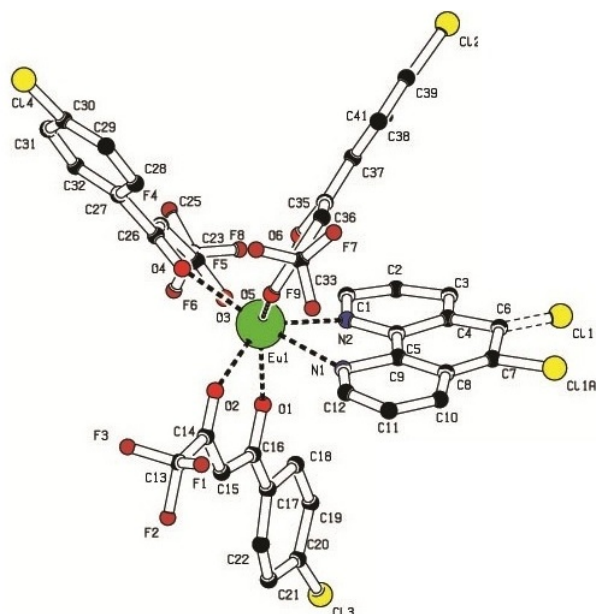


FIGURA 4.16: Estrutura molecular do composto *Tris(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10-Phenanthroline) Europium(III)*. Os átomos de hidrogénio são omitidos para efeitos de clareza. Pelas mesmas razões, um dos monómeros que constitui o motivo da célula unitária deste composto também é omitido.

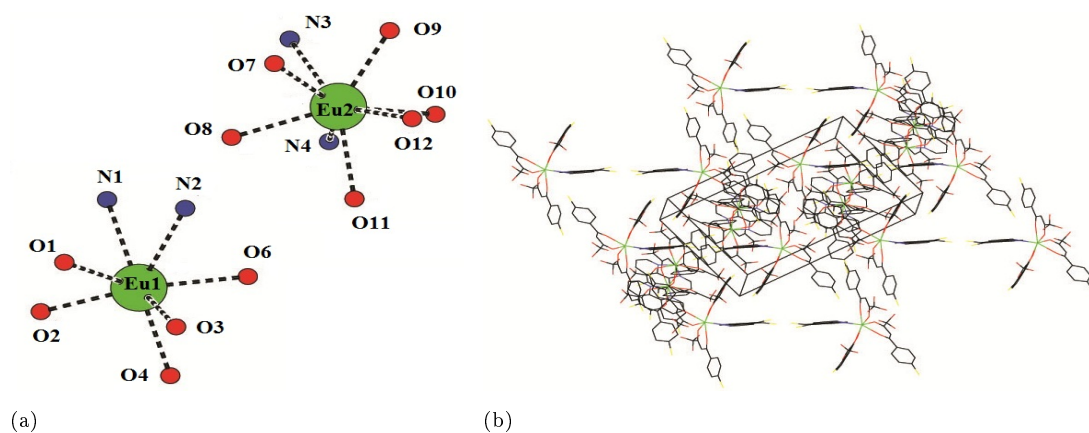


FIGURA 4.17: a) Esfera de coordenação dos iões de Európio de ambos os monómeros; b) Empacotamento atómico deste composto de Európio.

Eu^{3+} coordenou com 3 moléculas de um ligando carregado e 1 de um ligando neutro, tal como havia sido projectado inicialmente. Apesar de na figura 4.16 só ser apresentado um monómero, a célula unitária deste composto tem como motivo dois monómeros. As esferas de coordenação destes monómeros apresentam uma geometria prisma anti-quadrado, tal como reportado pela literatura [42, 49, 50, 72].

A partir da tabela 4.7 é possível comprovar que o comprimento das ligações de coordenação $\text{Eu} \cdots \text{O}$ no primeiro monómero são muito semelhantes e regulares. Em contraste, os comprimentos das ligações $\text{Eu} \cdots \text{O}$ do segundo monómero são mais irregulares

variando quase duas casas decimais, devido à desordem proveniente dos dados experimentais. No entanto, todas estas ligações são muito semelhantes às dos restantes compostos, e como tal, estão dentro dos valores típicos reportados na literatura [42, 49, 50, 72]. Tal como nestes compostos, verifica-se que as ligações $\text{Eu}\cdots\text{N}$ são mais compridas que as ligações $\text{Eu}\cdots\text{O}$ e assumem valores muito semelhantes às dos outros compostos de coordenação com Európio. Entre monómeros, as ligações $\text{Eu}\cdots\text{N}$ são mais compridas para o segundo monómero. Não existe nada de invulgar a reportar relativamente aos valores obtidos para os ângulos $\text{N}\cdots\text{Eu}\cdots\text{N}$ e $\text{O}\cdots\text{Eu}\cdots\text{O}$ das esferas de coordenação de ambos os monómeros.

a	13.25 (5) Å	Eu1-O1	2.361
b	18.25 (7) Å	Eu1-O2	2.364
c	21.08 (8) Å	Eu1-O3	2.371
α	98.24°(8)	Eu1-O4	2.387
β	99.46°(11)	Eu1-O5	2.362
γ	108.75°(10)	Eu1-O6	2.381
Volume	4654 (3) Å ³	Eu1-N1	2.498
Grupo espacial	P-1	Eu1-N2	2.552
R1	0.109	Eu2-O7	2.345
GoF	0.754	Eu2-O8	2.400
Sistema	Triclínico	Eu2-O9	2.225
Cristalográfico		Eu2-O10	2.369
λ dos raios-X	0.7107 Å	Eu2-O11	2.417
Densidade	1.566 (g.cm ⁻³)	Eu2-O12	2.361
Formula	$\text{C}_{87}\text{H}_{42}\text{Cl}_8\text{Eu}_2\text{O}_{12}$	Eu2-N3	2.641
	N_4F_{14}	Eu2-N4	2.573

TABELA 4.6: Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura.

TABELA 4.7: Distâncias entre átomos presentes na esfera de coordenação.

Átomos	Ângulo (°)
O1-Eu1-O2	70.38
O3-Eu1-O4	71.93
O5-Eu1-O5a	70.10
N1-Eu1-N2	63.63

TABELA 4.8: Ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Eu1.

Átomos	Ângulo (°)
O7-Eu2-O8	70.23
O9-Eu2-O10	71.12
O11-Eu2-O12	68.80
N3-Eu2-N4	65.60

TABELA 4.9: Ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Eu2.

Em termos de empacotamento, os dois monómeros que constituem o motivo estão orientados segundo direcções diferentes. Contudo, ambos estes monómeros estão alinhados segundo a mesma direcção e sentidos opostos com os monómeros de célula unitária seguinte. Ambos os monómeros apresentam um grau leve de desordem generalizada, originada pela má qualidade dos dados experimentais. Todavia, a desordem é mais notória nos grupos CF_3 e em alguns átomos de oxigénio presentes na esfera de coordenação do segundo monómero. Tal como para o composto da secção 4.2, não foi possível continuar a caracterização deste composto devido à escassez e ao carácter não cristalino do material.

4.4 *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Terbium(III) tris(1,4-dioxane)solvate*

4.4.1 Síntese e difracção de raios-X

A síntese deste composto foi realizada seguindo o processo de síntese descrito na secção 3.1.2 e as alterações efectuadas ao mesmo, descritas na secção 4.1. A única diferença entre este processo de síntese e o processo descrito na secção 4.1 foi a utilização do *Terbium*³⁺(NO₃)₃·5H₂O em vez do *Europium*³⁺(NO₃)₃·5H₂O. Após a evaporação do solvente, formou-se um misto de pó e sólidos de aparência cristalina de cor amarela no fundo do recipiente. Estes sólidos acabaram por revelar características cristalinas, permitindo assim determinar a estrutura molecular deste composto, apresentada na figura 4.18.

O objectivo de tentar sintetizar dois compostos de coordenação com a mesma estrutura molecular, à excepção do Lantanídeo presente no seu núcleo, foi determinar até

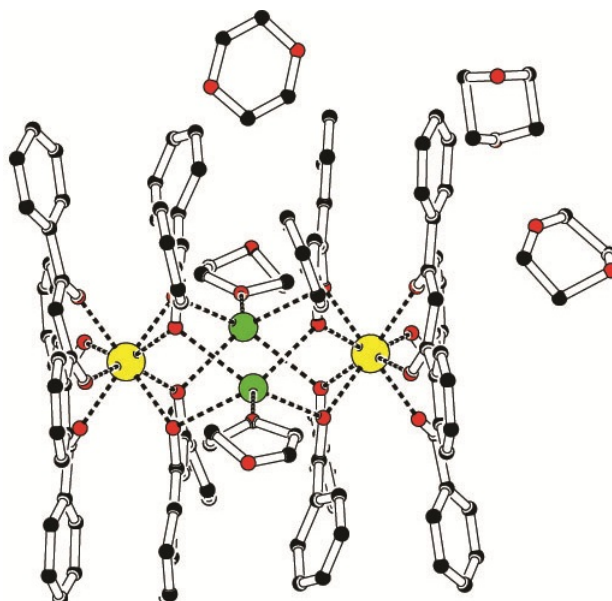


FIGURA 4.18: Estrutura molecular do composto *Octa(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Terbium(III) tris(1,4-dioxane)solvate*. Os átomos de hidrogênio são omitidos para efeitos de clareza.

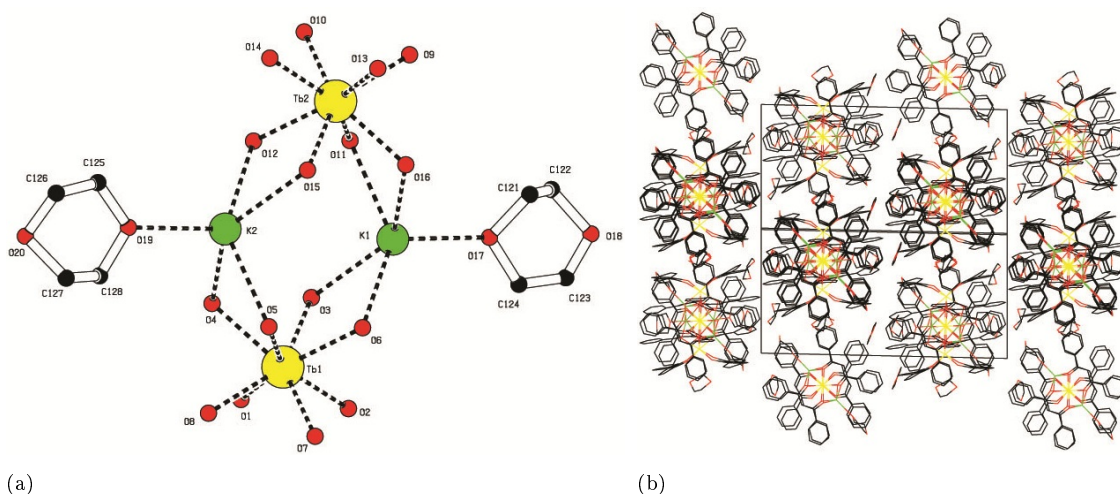


FIGURA 4.19: a) Esfera de coordenação dos íões de Tértbio presentes no dímerno b)Empacotamento atômico do dímerno de Tértbio .

que ponto os ligandos afectavam os processos de relaxação de energia dos estados electrónicos excitados. Como mais tarde se pôde constatar, este composto não apresentou propriedades ópticas de fotoluminescência e como tal não foi utilizado para fabricar um *OLED*. Desta forma, estabeleceu-se uma correlação entre a influência do meio que rodeia o Lantanídeo e os processos de relaxação de energia. Como consequência, realizou-se uma pesquisa bibliográfica à procura de ligandos que apresentassem níveis energéticos para os estados excitados singleto e tripleto muito próximos aos dos estados excitados

da camada $4f$ dos íons de Térbio. Esta pesquisa revelou que os ácidos carboxílicos apresentavam uma facilidade de coordenação com o Térbio e que após a complexação, alguns dos compostos apresentavam fotoluminescência.

Tal como para o composto da secção 4.1, este composto estruturou-se de forma dimérica estabelecendo uma ligação entre os íons de Térbio através de uma ponte de potássio/*1,4-dioxane*. Mais uma vez, o composto final formou-se antes da adição da morfina, dando origem a um composto de coordenação não iónico apresentado na figura 4.18. Observando a mesma, constata-se que as únicas diferenças estruturais entre este composto e o da secção 4.1 são a presença de mais um solvato de *1,4-dioxane* e os íons de Térbio no lugar dos de Európio. Ambos os compostos estruturaram-se de acordo com um sistema cristalográfico monoclinico e grupo espacial $P2_1/c$, mas, no entanto, o volume da célula unitária do dímero de Térbio é o dobro da do dímero de Európio (tabela 4.10). Isto verifica-se porque o conteúdo da célula unitária deste composto (4 dímeros) é o dobro do da célula unitária do composto da secção 4.1 (2 dímeros).

Em termos de distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação, os valores são muito semelhantes para ambos os dímeros. Destacou-se particularmente a semelhança das distâncias entre Lantanídeos e das distâncias entre o Lantanídeo e o íon de potássio. Outra semelhança entre os dois dímeros é a esfera de coordenação, na qual os átomos em redor dos íons de Térbio dispõem-se de acordo com a forma geométrica prisma anti-quadrado (figura 4.19-a)) [71, 72]. A presença de semelhanças tão consistentes foi um forte indicativo de que este tipo de compostos possuem uma conformação muito estável e são facilmente reproduzíveis.

Relativamente ao empacotamento atómico, os dímeros de Térbio alinham-se paralelamente formando longas colunas ao longo do eixo do y (figura 4.19-b)). Quanto ao refinamento desta estrutura, foi possível atingir um valor de R1 igual a 4.3% devido à excelente qualidade dos cristais e conseqüentemente dos dados experimentais. No entanto, observa-se alguma desordem nas moléculas de *1,4-dioxane* presentes na ponte do dímero e, inexoravelmente, nos solvatos.

a	20.24 (5) Å
b	21.20 (7) Å
c	29.04 (4) Å
α	90°
β	91.71 ° (4)
γ	90°
Volume	12453 (7) Å ³
Grupo espacial	P2 ₁ /c
R1	0.043
GoF	0.948
Sistema Cristalográfico	Monoclínico
λ dos raios-X	0.7107 Å
Densidade	1.400 (g.cm ⁻³)
Formula	C ₁₄₄ H ₁₄₄ K ₂ Tb ₂ O ₂₈

Átomos	Ângulo (°)
O1-Tb2-O2	72.09
O3-Tb2-O4	69.89
O5-Tb2-O6	68.93
O7-Eu2-O8	72.68
O9-Tb2-O8	71.99
O11-Tb2-O10	69.96
O13-Tb2-O12	71.93
O15-Eu2-O14	69.44

TABELA 4.10: Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura (em cima) e ângulos entre os átomos da esfera de coordenação do Tb1³⁺ e Tb2³⁺ (em baixo).

Átomos	Distância (Å)
Tb1-O1	2.347
Tb1-O2	2.343
Tb1-O3	2.401
Tb1-O4	2.393
Tb1-O5	2.438
Tb1-O6	2.358
Tb1-O7	2.324
Tb1-O8	2.339
Tb2-O9	2.331
Tb2-O10	2.316
Tb2-O11	2.422
Tb2-O12	2.414
Tb2-O13	2.325
Tb2-O14	2.376
Tb2-O15	2.409
Tb2-O16	2.384
Tb1-Tb2	6.813
Tb1-K1	4.239
Tb1-K2	4.040
Tb2-K1	4.035
Tb2-K2	4.249

TABELA 4.11: Distâncias entre átomos presentes na esfera de coordenação dos íons Tb1³⁺ e Tb2³⁺.

O passo seguinte foi utilizar a técnica de difracção de raios-X de pó para averiguar o grau de pureza do composto. Para tal, compararam-se os difractogramas de pó experimental e simulado apresentados na figura 4.20.

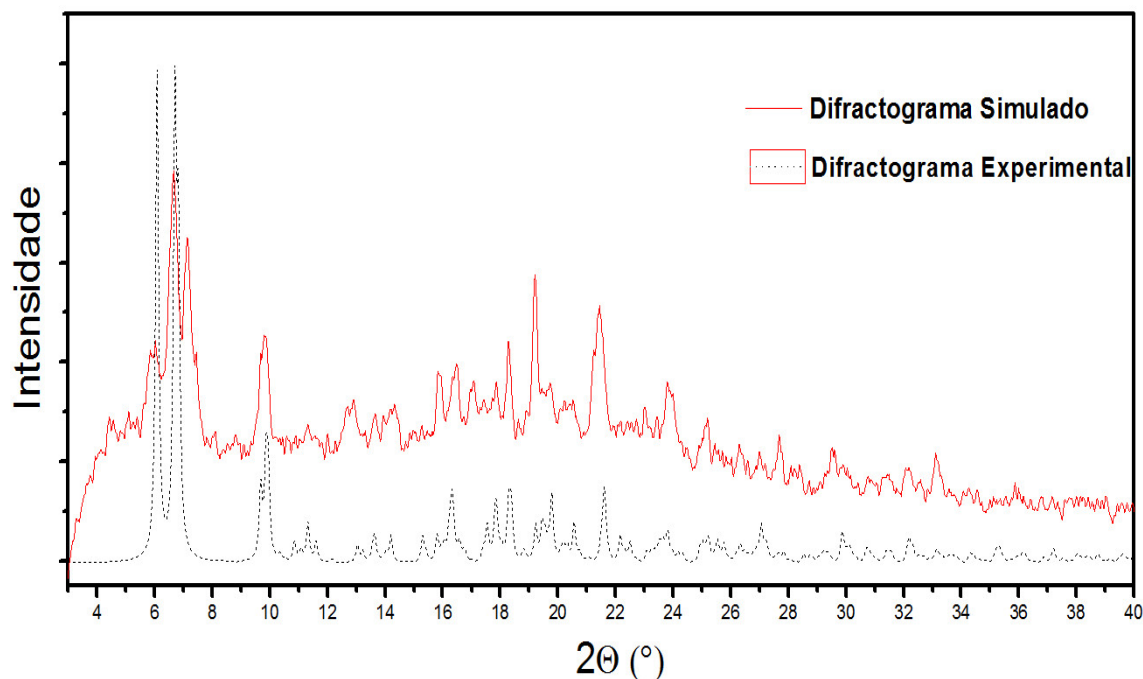


FIGURA 4.20: Diffractogramas de pó simulado e experimental do dímero de Térbio.

Observando a figura 4.20 e comparando os dois padrões de difracção, pode-se concluir que não são exactamente iguais e como tal nem todo o material existente no capilar possui a mesma estrutura. Tal como na figura 4.4, existe uma lomba resultante da contribuição do material amorfo entre $2.76^\circ \leq 2\theta \leq 37^\circ$. Analisando ambos os difractogramas, é possível observar a presença dos picos de difracção característicos deste composto no difractograma experimental. No entanto, as diferenças observadas entre o padrão de difracção simulado e o experimental podem ser explicadas através da presença picos de difracção característicos do padrões de difracção de contaminantes. Neste caso, os contaminantes podem ser excedentes de nitrato de potássio ou da morfina que nunca chegou a fazer parte da reacção química.

4.4.2 Espectroscopia

O espectro de infravermelho característico deste dímero de Térbio é apresentado na figura 4.21 em conjunto com os espectros dos reagentes utilizados. As regiões entre os 3200 e 4000 cm^{-1} e os 1750 e 2600 cm^{-1} foram omitidas por não terem valor científico para o estudo em causa.

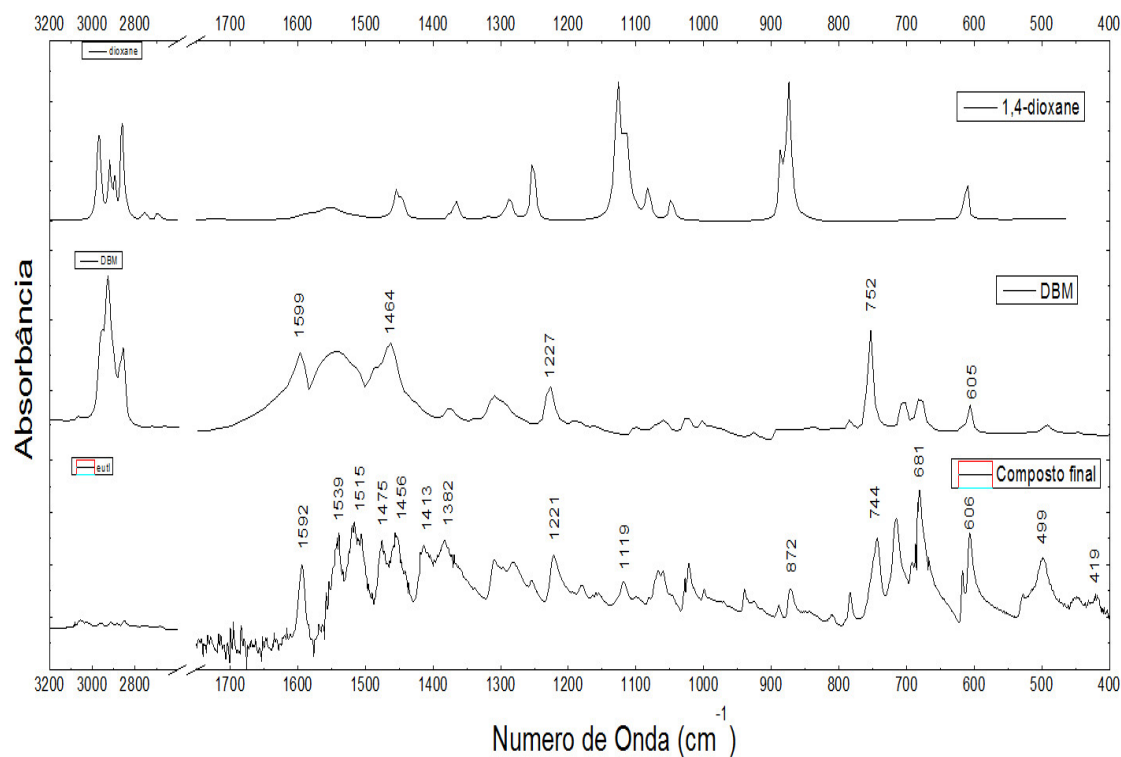


FIGURA 4.21: Espectros de infravermelho do dímero de Térbio e dos reagentes utilizados na síntese deste composto.

As bandas de absorção características do alongamento assimétrico das ligações C-O-C (1119 cm^{-1}) e do alongamento simétrico das mesmas ligações (872 cm^{-1}) da molécula de *1,4-dioxane* estão presentes no composto final. A presença destas bandas é um bom indicador da presença de moléculas de *1,4-dioxane* no composto de coordenação [36, 62, 63, 74].

As bandas de absorção observadas entre os 1456 e 1599 cm^{-1} são características do alongamento das ligações C-C dos anéis aromáticos e das ligações C=O presentes nas dicetonas. O estreitamento destas bandas, em conjunto com um pequeno deslocamento no sentido descendente dos números de onda, verificados no composto final é um bom indicador da existência de complexação. Adicionalmente, as bandas de absorção observadas entre os 1000 e 1100 cm^{-1} são características de uma deformação anti-simétrica dos anéis aromáticos do *DBM*. Outra prova sólida da existência de complexação é a observação da banda de absorção para o número de onda 419 cm^{-1} , que é característica da vibração das ligações de coordenação $\text{Tb} \cdots \text{O}$. [49, 50, 75].

Por fim, as bandas de absorção observadas na região 2850 a 3100 cm^{-1} do espectro do composto final são provenientes das ligações C-H da *1,4-dioxane* e do *DBM* [36, 62, 63, 74].

4.5 *Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono (Bathophenanthroline) Europium(III)*

4.5.1 Síntese e difracção de raios-X

A síntese deste composto foi efectuada *ipsis verbis* como descrito na secção 3.1.2. Este processo de síntese tinha como objectivo coordenar 3 moléculas de *1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato* e uma molécula de *Bathophenanthroline* com o Eu^{3+} segundo uma estrutura monomérica (figura 4.23).

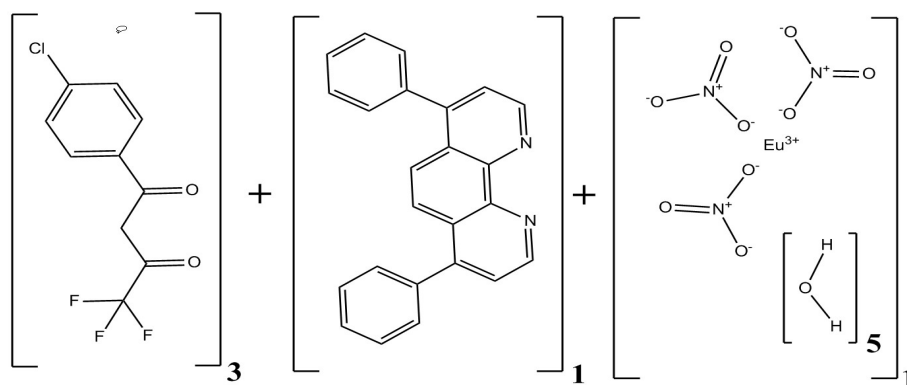


FIGURA 4.22: Diagrama de síntese do composto *Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(Bathophenanthroline) Europium(III)*.

Após a evaporação do solvente, obteve-se um misto de pó e sólidos de aparência cristalina de cor alaranjada. No decorrer do processo de determinação da célula unitária, os vários cristais originaram padrões de difracção diferentes, que após a recolha e refinamento dos dados experimentais deram origem às estruturas apresentadas nas secções 4.11 e 4.12 e ao composto de coordenação apresentado na figura 4.23.

Examinando a figura 4.23, constata-se que o composto obtido estruturou-se de forma monomérica, como havia sido previamente projectado, de acordo com os parâmetros da tabela 4.12. Os átomos presentes na esfera de coordenação do Európio organizam-se, tal como nos outros compostos já mencionados, de acordo com uma geometria prisma anti-quadrado (figura 4.24-a) [71, 72]. Os comprimentos das ligações de coordenação $\text{Eu} \cdots \text{O}$ apresentados na tabela 4.13 são uniformes e concordantes com os valores típicos apresentados na literatura, para os compostos previamente mencionados. O mesmo se verifica para as ligações $\text{Eu} \cdots \text{N}$, que apesar de serem concordantes com os valores apresentados na literatura, são mais compridas que as dos compostos previamente mencionados. Em

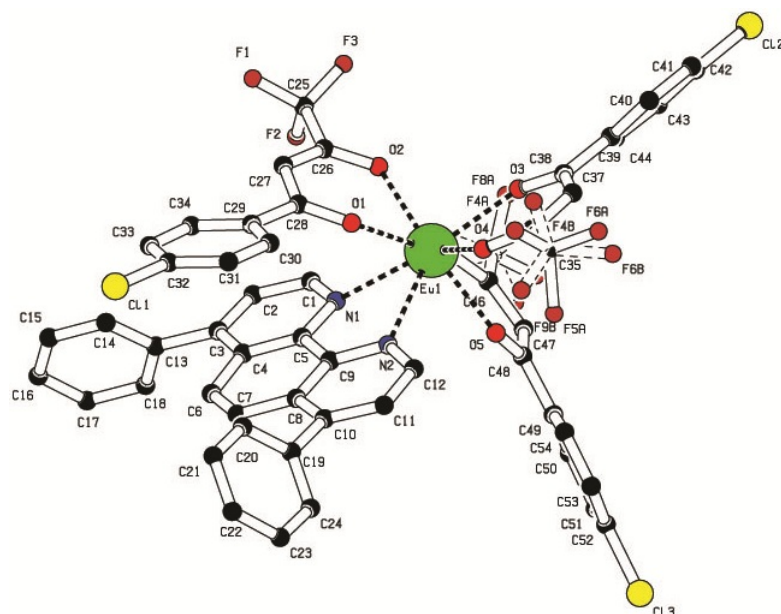


FIGURA 4.23: Estrutura molecular do composto de coordenação *Tris(1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono(Bathophenanthroline) Europium(III)*. Os átomos de hidrogênio são omitidos para efeitos de clareza.

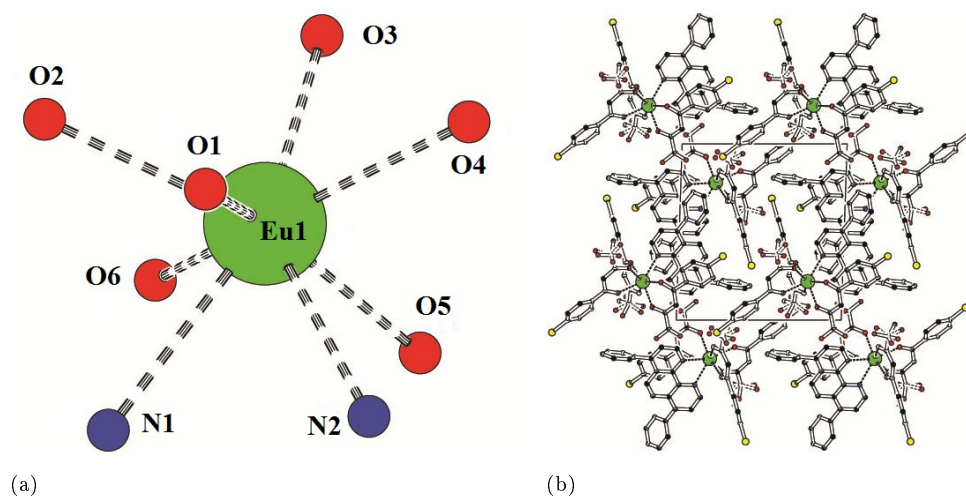


FIGURA 4.24: a) Esfera de coordenação dos íons de Európio presentes no monômero b)Empacotamento atômico deste composto.

termos angulares, verifica-se a tendência normal dos ângulos $O \cdots Eu \cdots O$ serem superiores aos $N \cdots Eu \cdots N$. Os valores obtidos para este composto são muito semelhantes aos dos restantes compostos mencionados nesta tese e na literatura [42, 49, 50, 72].

Em termos de empacotamento atômico, os dois monómeros existentes na célula unitária apresentam uma rotação de 180° entre eles. Este conjunto dos dois monómeros estrutura-se de forma colunar ao longo do eixo do y . Quanto ao refinamento, foi possível atingir um valor de $R1$ igual a 5.3% e como tal pode-se afirmar com segurança que a

estrutura obtida é congruente com a estrutura molecular do cristal seleccionado. No entanto, verifica-se também a presença de alguma desordem nos grupos CF_3 . A qualidade dos dados experimentais permitiu refinar a ocupação dos seguintes grupos CF_3 : F4-F5-F6 (57.22%) / F4a-F5a-F6a (42.78%) e F7-F8-F9 (53.55%) / F7a-F8a-F9a (53.55%). O refinamento da ocupação destes grupos significa que, ao longo da rede cristalina deste composto, os grupos CF_3 não ocupam sempre as mesmas posições nas células unitárias. Em parte das células unitárias, estes grupos vão ocupar as posições F4, F5, F6, F7, F8, F9 enquanto nas restantes células unitárias vão ocupar as posições alternativas F4a, F5a, F6a, F7a, F8a, F9a, de acordo com os valores de ocupação probabilísticos supramencionados.

a	11.99 (4) Å
b	14.46 (4) Å
c	15.46 (5) Å
α	85.65° (2)
β	77.73 ° (2)
γ	78.15°(2)
Volume	2563 (2) Å ³
Grupo espacial	P -1
R1	0.053
GoF	0.983
Sistema Cristalográfico	Triclínico
λ dos raios-X	0.7107 Å
Densidade	1.598 (g.cm ⁻³)
Formula	C ₁₀₈ H ₆₂ Cl ₆ Eu ₁ O ₁₂ N ₄

TABELA 4.12: Principais parâmetros da célula unitária e do refinamento da estrutura.

Átomos	Distância (Å)
Eu1-O1	2.378
Eu1-O2	2.379
Eu1-O3	2.374
Eu1-O4	2.361
Eu1-O5	2.356
Eu1-O6	2.349
Eu1-N1	2.598
Eu1-N2	2.613

Átomos	Ângulo (°)
O1-Eu1-O2	70.34
O3-Eu1-O4	71.35
O5-Eu1-O6	72.10
N1-Eu1-N2	62.32

TABELA 4.13: Distâncias e ângulos entre átomos presentes na esfera de coordenação.

O passo seguinte foi comparar os padrões de difracção de raios-X de pó experimental e simulado por forma a para analisar o grau de pureza deste composto.

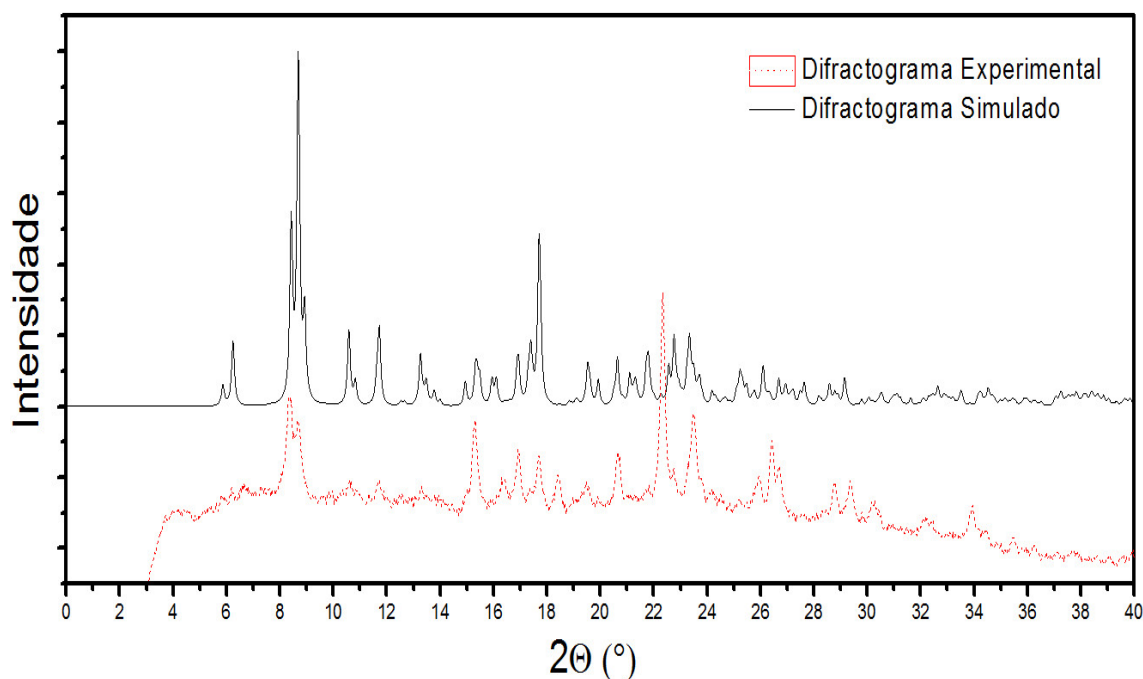


FIGURA 4.25: Diffractogramas de pó simulado e experimental do composto de Európio.

A primeira impressão que se pode retirar da figura 4.25 é que os difractogramas não são uma réplica fidedigna, o que indica a presença de um ou mais padrões de difracção sobrepostos ao deste composto. Tal como nos outros difractogramas experimentais apresentados, é possível observar a contribuição do material amorfo sob a forma de uma lomba ao longo de todo o difractograma experimental. Examinando ambos os difractogramas com um pouco de mais profundidade, é possível identificar a presença dos picos de difracção característicos do padrão de difracção deste composto no difractograma experimental. Todavia, também se constata a presença de novos picos de difracção no difractograma experimental, provenientes de materiais contaminantes. O que mais se destaca é um pico de difracção muito intenso observado para $2\theta = 22.35^\circ$. Mais uma vez, estes padrões sobrepostos podem ser característicos de reagentes que não coordenaram com o Európio ou dos compostos apresentados nas secções 4.11 e 4.12.

4.5.2 Espectroscopia

O espectro de infravermelho característico deste composto é apresentado na figura 4.26. As regiões entre os 4000 e 3200 cm^{-1} e os 2600 a 1750 cm^{-1} foram de novo omitidas por não serem regiões de interesse ao estudo em causa.

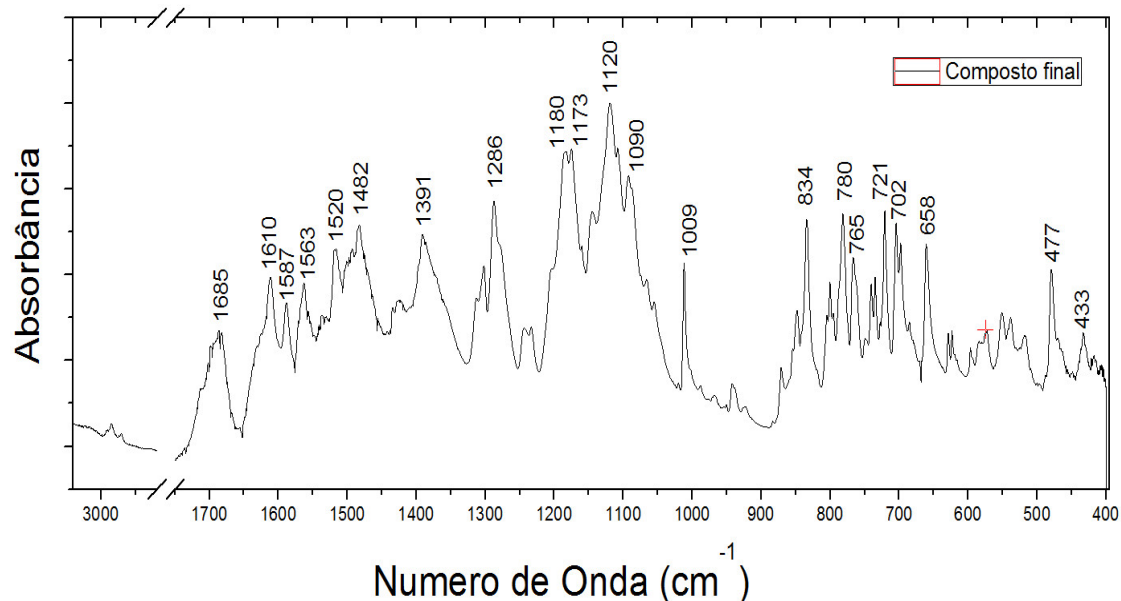


FIGURA 4.26: Espectro de infravermelho deste composto de Európio.

As bandas de absorção observadas na região 2850 a 3000 cm^{-1} estão de novo presentes no espectro de infravermelho deste composto de coordenação. Tal como nos outros, são provenientes das vibrações das ligações C-H presente nos ligandos [36, 62, 63, 74].

As bandas de absorção observadas na região do espectro de 900 a 575 cm^{-1} são típicas dos dadores-N,N (*Bathophenanthroline*) coordenados com o Európio. As bandas de absorção mais intensas, presentes nesta região, são verificadas para as frequências de vibração 834, 780, 721, 702 e 658 cm^{-1} . O deslocamento destas bandas para comprimentos de onda inferiores, quando comparadas com o espectro original, é um bom indicador de complexação [49, 50, 62, 74]. As bandas de absorção observadas para as frequências de vibração 1009 e 741 cm^{-1} estão associadas à expansão e contracção dos anéis aromáticos (*ring breathing*). Adicionalmente, as bandas de absorção observadas entre 1482 e 1610 cm^{-1} são atribuídos às elongações C=N e C-C dos anéis aromáticos [49, 50].

As bandas de absorção características da elongação das ligações C=O presentes nas cetonas não coordenadas são verificadas para o intervalo de frequências 1708 a 1720 cm^{-1} . Observando o espectro do composto final, não é possível confirmar a sua presença. No entanto, quando um cetona coordena com um metal, esta banda de absorção característica da ligação C=O desloca-se para frequências menores. Desta forma, a banda de absorção observada para um frequência 1685 cm^{-1} pode ser atribuída à elongação das ligações C=O presentes no grupo dicetona do *1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato*. A presença desta banda de absorção no espectro do composto final é um bom indicador

da existência de complexação [49, 50, 62].

A existência de bandas de absorção intensas entre 1115 e 1139 cm^{-1} é geralmente um bom indicador da presença de grupos CF_3 no composto final. Verifica-se a presença de uma banda de absorção muito intensa em 1120 cm^{-1} nessa região, proveniente da elongação dos grupos CF_3 presentes na molécula *1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato*.

Por fim, as bandas de absorção observadas para os intervalos 416 a 421 cm^{-1} e 543 a 548 cm^{-1} são características das vibrações das ligações $\text{Eu}\cdots\text{O}$ e $\text{Eu}\cdots\text{N}$, respectivamente [75]. Toda a informação retirada do espectro de infravermelho é congruente com a estrutura molecular obtida para este composto.

O espectro de excitação deste composto foi determinado mas, infelizmente, os dados experimentais não reuniram as condições mínimas para serem tratados e como tal não foi possível apresentá-lo. Todavia, foi possível constatar, a partir do espectro gerado pelo software do espectrofluorímetro, que este composto absorve radiação electromagnética na região do ultravioleta e apresentava um espectro de excitação muito semelhante ao do composto da secção 4.6. Para a recolha dos dados relativos ao espectro de emissão, o composto foi excitado para $\lambda = 365\text{ nm}$.

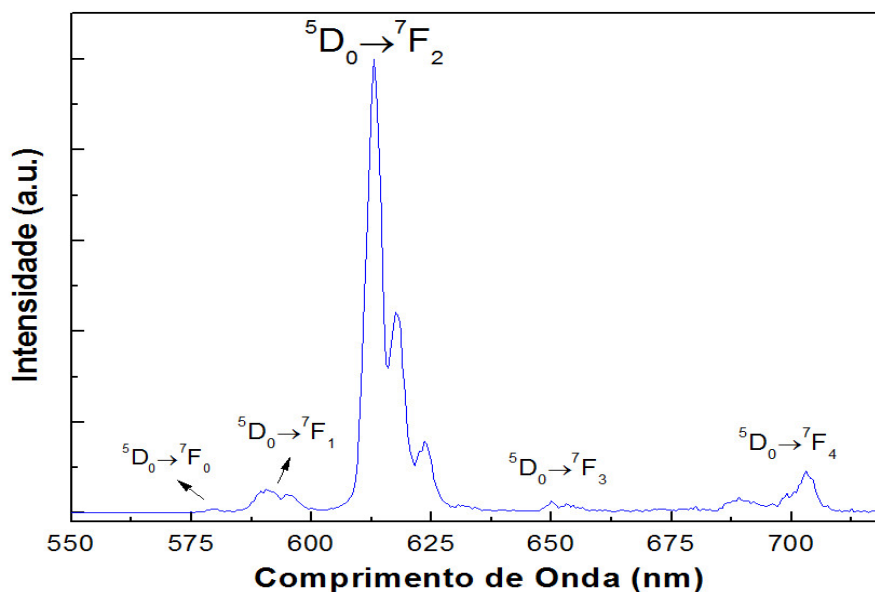


FIGURA 4.27: Espectro de emissão do composto de coordenação.

Examinando a figura 4.27 é possível testificar que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente à cor vermelha, como previsto pela literatura [37, 42]. Essa emissão é proveniente dos processos de relaxação energética

radiativos intra-orbitais da camada $4f$ do Európio. Com o auxílio do espectro de emissão, é possível identificar 5 transições electrónicas entre as camadas sub-orbitais 5D_0 e 7F_J (para $J=0,1,2,3,4$). Todas as bandas de emissão relativas às transições identificadas estão situadas nas mesmas regiões que as de compostos semelhantes apresentados na literatura [37, 42, 76]. O processo de relaxação radiativo de ocorrência mais provável é o correspondente à transição electrónica hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e como tal, a maior parte dos fótons emitidos pelo Eu^{3+} presente neste composto vão ter um $\lambda \approx 613 \text{ nm}$. O formato desta banda de emissão é característico de uma transição hipersensitiva visto, apresentar dois patamares [77]. Novamente, a enorme diferença entre a intensidade dos processos radiativos entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (mais intensa) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (segunda mais intensa) dá origem a uma emissão mais específica e localizada. Esta diferença, em conjunto com o estreitamento da banda de emissão mais intensa era precisamente o que se pretendia observar no espectro de emissão deste composto. Por sua vez, a coordenação do Európio com os ligandos supramencionados contribuiu em larga escala para o aumento da eficiência dos processos de relaxação radiativos [42, 49, 50].

Este composto apresenta uma intensidade máxima de emissão para $\lambda = 613 \text{ nm}$ e não para $\lambda = 611 \text{ nm}$ como o composto da secção 4.1. Esta diferença pode estar relacionada com as alterações estruturais e químicas, existentes entre as esferas de coordenação de ambos os compostos [42]. O facto da hipersensitização da transição electrónica $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ser mais notória neste composto é também um bom indicador de que o meio envolvente do Európio é diferente do meio circundante do Európio do composto da secção 4.1.

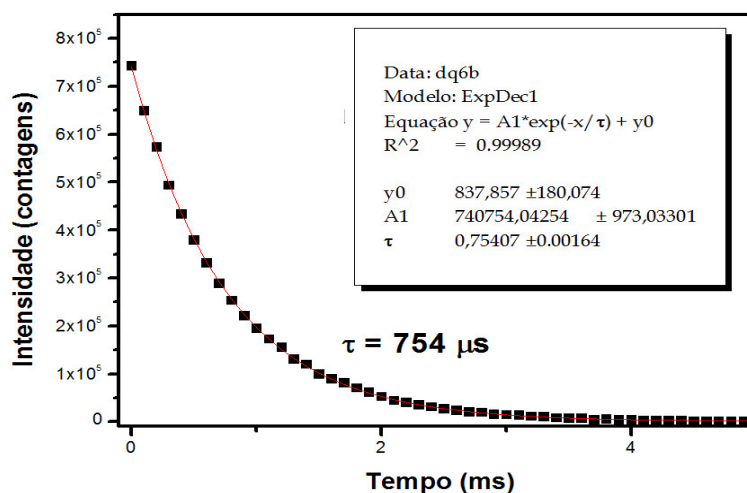


FIGURA 4.28: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto de coordenação.

Observando a figura 4.28 é possível comprovar que a duração do processo de decaimento associado à relaxação de energia por processos radiativos segue uma distribuição exponencial. Desta forma, utilizou-se a equação $y = Ae^{\left(\frac{-x}{\tau}\right)} + y_0$ para fazer o ajuste não linear aos dados experimentais e determinar o tempo de decaimento do processo radiativo deste composto. Este composto é fosforescente e tem um tempo de decaimento de 754 μs . Como este composto tem um tempo de decaimento superior ao do composto da secção 4.1, é possível afirmar que o primeiro não relaxa tanta energia sob processos não radiativos. Adicionalmente, pode-se afirmar que o tempo de decaimento dos processos radiativos deste composto é concordante com os valores apresentados na literatura [42, 44, 83]

4.5.3 Fabrico do *OLED* e medidas eléctricas

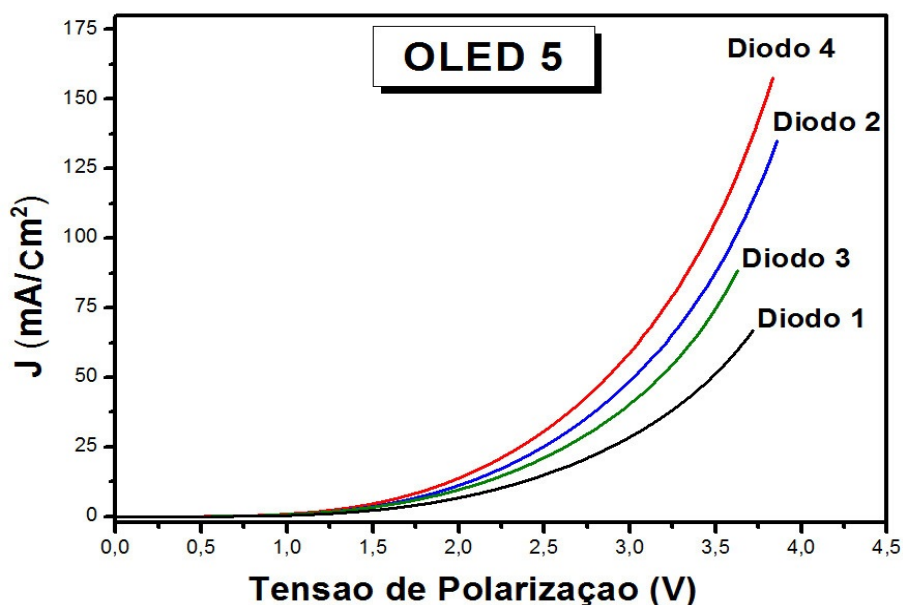
O composto *Tris(1,4 Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato) mono (Bathophenanthroline) Europium(III)*, ou *dq6b* para efeitos de simplicidade, foi utilizado como camada emissora em dois dispositivos *OLED*. O processo de fabrico foi realizado *ipsis verbis* como descrito na secção 3.5.2 e os dados relativos a esse processo são apresentados na tabela 4.14. O *OLED* 5 foi fabricado na mesma altura que os *OLEDs* 1 e 2 (secção 4.1.4) enquanto o *OLED* 6 foi fabricado numa ocasião posterior juntamente com os *OLEDs* 3 e 4 (secção 4.1.4).

Dispositivo	Estrutura	Camada emissora	Rugosidade da camada emissora (nm)
<i>OLED</i> 5	figura 3.11-a)	25.61 mg <i>dq6b</i> / 0.5 ml de acetona + 0.5 ml metanol	≈ 15
<i>OLED</i> 6	figura 3.11-c)	(48.24 mg <i>dq6b</i> / (0.5 ml de clorobenzeno + 0.5 ml clorofórmio)) + 10 mg PVK / 1 ml Clorobenzeno	≈ 15

TABELA 4.14: Parâmetros de fabrico dos *OLEDs* que têm o composto *dq6b* presente na camada emissora.

Este composto não é 100% solúvel em nenhum solvente para uma concentração de 25 mg/1 ml de material e como tal testou-se uma série de combinações de solventes. As que se provaram mais eficazes foram as mencionadas na tabela 4.14. Como este tipo de processo de fabrico de *OLEDs* depende fortemente da completa solubilidade do material nas concentrações mencionadas, a qualidade da camada emissora depositada no *OLED*

5 foi afectada pela solubilidade deste composto. Como consequência, não foi possível determinar a espessura desta camada rugosa, tendo apenas sido possível determinar a sua rugosidade média. Esta rugosidade da camada emissora tem uma influência negativa na condutividade eléctrica global do *OLED*, originada pela má interface entre as zonas de contacto das camadas adjacentes [21, 84]. Como resultado, o transporte de carga eléctrica e a eficiência do processo de recombinação de pares electrão-lacuna foram afectados pela dispersão electrónica causada pela irregularidade das superfícies das zonas de contacto [21, 84]. Para além da rugosidade, estima-se que a camada emissora do *OLED* 5 não atingiu a espessura mínima sugerida pela literatura [21, 84]. Na figura 4.30 são apresentados os dispositivos de controlo dos *OLED* 1 e 5 excitados com uma luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$) para facilitar a avaliação da homogeneidade da camada emissora. De acordo com a figura, é possível constatar que a camada emissora do dispositivo de controlo do *OLED* 1 é mais homogénea e menos rugosa que a do *OLED* 5. Esta diferença de homogeneidade é resultante da diferença de solubilidade dos diferentes compostos.

FIGURA 4.29: Curva J - V dos díodos do *OLED* 5.

Apesar de tudo, os 4 díodos do *OLED* 5 foram caracterizados electricamente, dando origem às curvas J - V apresentadas na figura 4.29. Todavia, não foi possível observar *EL* e como tal não se procedeu à caracterização electro-óptica. Tal como para os *OLEDs* 1 e 2, assumiu-se que a ausência de *EL* estava relacionada com factores estruturais do *OLED*. No entanto, não se pôde descartar a contribuição da rugosidade da camada emissora como uma causa adicional. Para contornar este problema, fabricou-se um novo

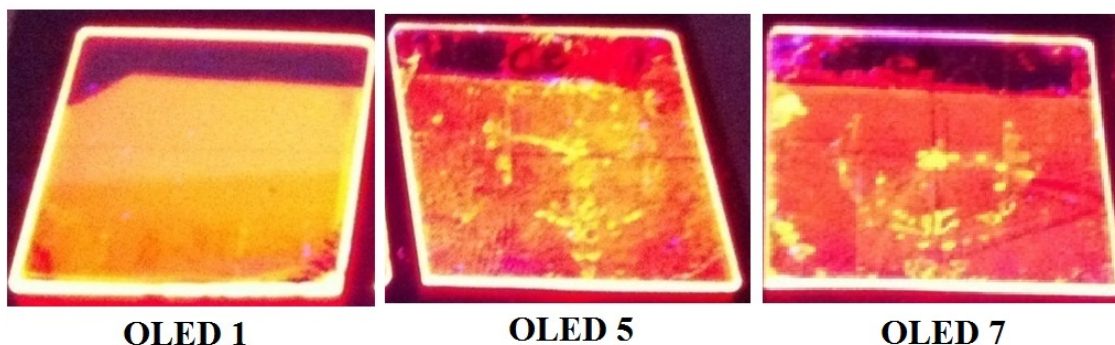


FIGURA 4.30: Dispositivos de controlo dos *OLEDs* 1 (à esquerda), 5 (ao centro) e 7 (à direita) excitados por uma luz ultravioleta ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

dispositivo (*OLED* 6) com a mesma estrutura do *OLED* 4, estando ainda a decorrer o processo de caracterização em Madrid.

Observando a figura 4.29, constata-se que qualquer um dos díodos do *OLED* 5 conduzem corrente eléctrica e que as suas curvas *J-V* têm formatos muito semelhantes. Teoricamente, se os díodos possuem a mesma área activa deviam ter curvas *J-V* sobrepostas, mas na prática isto não se verifica. Por exemplo, para a tensão de polarização 3.5 V, os díodos 4, 2, 3, 1 apresentam densidades de corrente de 106, 88, 75 e 52 mA/cm². No caso dos díodos com a mesma área activa, estas diferenças são originadas pela falta de homogeneidade da camada emissora e pelas resistências parasitas associadas a cada díodo. Já no caso em que as áreas activas são diferentes, os díodos com menor área activa tendem a apresentar maiores valores para a densidade de corrente, visto esta ser inversamente proporcional ao quadrado da area activa do díodo (ver equação A.2 do apêndice A). O formato das curvas *J-V* destes díodos sugere uma boa estabilidade dos dispositivos mesmo na condução de correntes eléctricas na ordem das dezenas de miliamperes, ao contrário do que foi observado para os *OLEDs* 1 e 2.

4.6 *Europium*³⁺(NO₃⁻)(1,4-*Chlorophenyl*-4,4,4-*trifluoro*-1,3-*butanedionato*)(5-*Chloro*-1,10-*phenanthroline*)

4.6.1 Síntese e difracção de raios-X

Como este composto era uma tentativa de reproduzir os compostos obtidos nas secções 4.2 e 4.3, o processo de síntese deste foi exactamente igual ao descrito nessas secções. Este material foi estudado através das técnicas de difracção de raios-X de monocristal e pó e provou ser amorfo. Logo, não foi possível estabelecer uma correlação entre este composto

e os obtidos nas secções supramencionadas. Como tal, só foi possível caracterizar este composto em termos espectroscópicos. Todavia, ainda foi possível retirar informação importante do espectro de infravermelho apresentado na secção seguinte.

4.6.2 Espectroscopia

O espectro de infravermelho característico deste composto é apresentado, em conjunto com o espectro de um dos seus percusores, na figura 4.31. As regiões entre os 4000 e 3700 cm^{-1} e os 2800 e 1800 cm^{-1} foram omitidas por não serem relevantes à análise deste espectro.

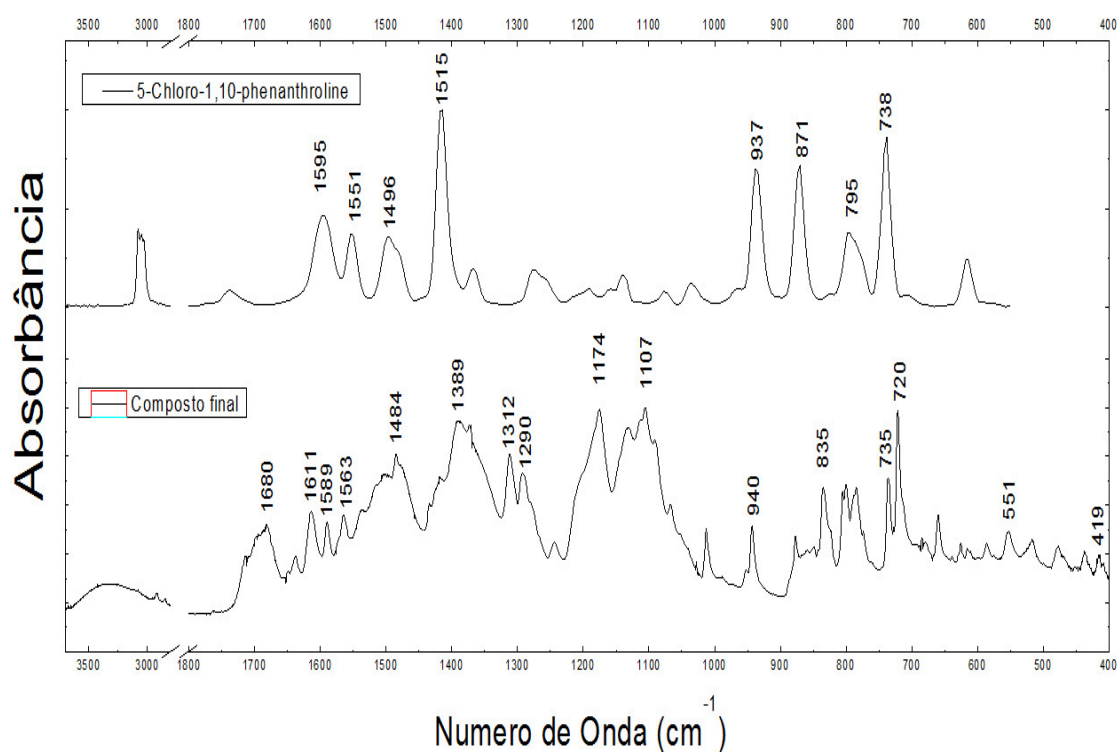


FIGURA 4.31: Espectro de infravermelho do composto $\text{Europium}^{3+}(\text{NO}_3^-)(1,4\text{-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato})(5\text{-Chloro-1,10-phenanthroline})$.

Os reagentes utilizados na síntese deste composto e no da secção 4.5 são os mesmos à excepção dos ligandos neutros. Contudo, ambos os ligandos neutros pertencem à família das fenantrolinas e como tal possuem também ligações C=N e C-C. Desta forma, as bandas de absorção observadas para as frequências 1611, 1589, 1563 e 1484 cm^{-1} podem ser atribuídas às elongação C=N e C-C dos anéis aromáticos, tal como aconteceu para o composto da secção 4.5. A banda de absorção observada para a frequência 1680 cm^{-1} é atribuída, tal como aconteceu para o composto da secção 4.5, à elongação das ligações C=O presentes no $1,4\text{-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato}$. A presença das

bandas de absorção para as frequências 735 e 1014 cm^{-1} , características do *ring breathing* dos anéis aromáticos, fornecem provas adicionais da presença dos ligandos carregados e neutro no composto final.

Como a obtenção da estrutura molecular do composto da secção 4.5 permitiu confirmar a existência de complexação para esse composto, à semelhança entre estas regiões chave de ambos os espectros de infravermelho é um forte indicador da existência de complexação para o composto apresentado nesta secção [49, 50, 62, 74].

As bandas de absorção observadas para as frequências de vibração 419 cm^{-1} e 551 cm^{-1} são características das vibrações $\text{Eu}\cdots\text{O}$ e $\text{Eu}\cdots\text{N}$, respectivamente. Logo, a sua presença no espectro do composto final é outro forte indício que tanto o *1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato* como a *5-Chloro-1,10-phenanthroline* coordenaram com o Európio [50, 75] de acordo com o previsto. Outra região do espectro de infravermelho do composto final que conta com a presença de bandas de absorção características da presença de doadores-N,N é o intervalo de frequências de 575 a 900 cm^{-1} [49, 50].

A banda de absorção observada no espectro do composto final para a frequência de vibração 1131 cm^{-1} é característica da elongação das ligações C-F dos grupos terminais CF_3 do ligando carregado [49, 50, 74]. A presença destas bandas de absorção são mais uma prova da presença do *1,4-Chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato* no composto final.

Por fim, a presença de bandas de absorção entre os 1000 e 1260 cm^{-1} , características das ligações C-O dos álcoóis metil podem também ser um bom indicador da presença de metanol na esfera de coordenação do Európio [62, 75]. Desta forma, tendo em conta a informação recolhida do espectro de infravermelho, a conformação deste composto parece aproximar-se mais da do dímero apresentado na secção 4.2.

Em seguida, são apresentados os espectros de excitação e emissão juntamente com o gráfico do tempo de decaimento dos processos radiativos globais deste composto.

Observando a figura 4.32 é possível comprovar que este composto absorve radiação electromagnética maioritariamente entre $\lambda = 258 \text{ nm}$ e $\lambda = 435 \text{ nm}$. Este espectro assume a forma de uma banda larga apresentando um valor máximo da intensidade de absorção relativa para $\lambda = 306 \text{ nm}$. A semelhança entre este espectro de excitação e o da figura 4.6 é mais um indício de que houve complexação. Para se obter o espectro de emissão, o material foi excitado utilizando um comprimento de onda $\lambda = 365 \text{ nm}$.

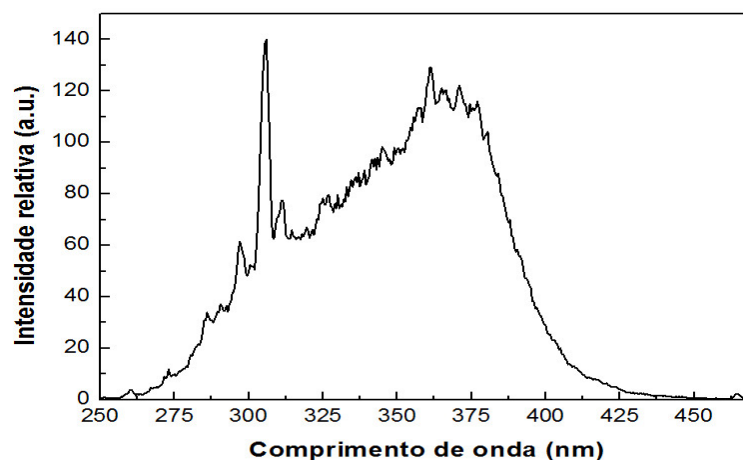


FIGURA 4.32: Espectro de excitação do composto $Europium^{3+}(NO_3^-)(1,4\text{-Chlorophenyl-}4,4,4\text{-trifluoro-}1,3\text{-butanedionato})(5\text{-Chloro-}1,10\text{-phenanthroline})$.

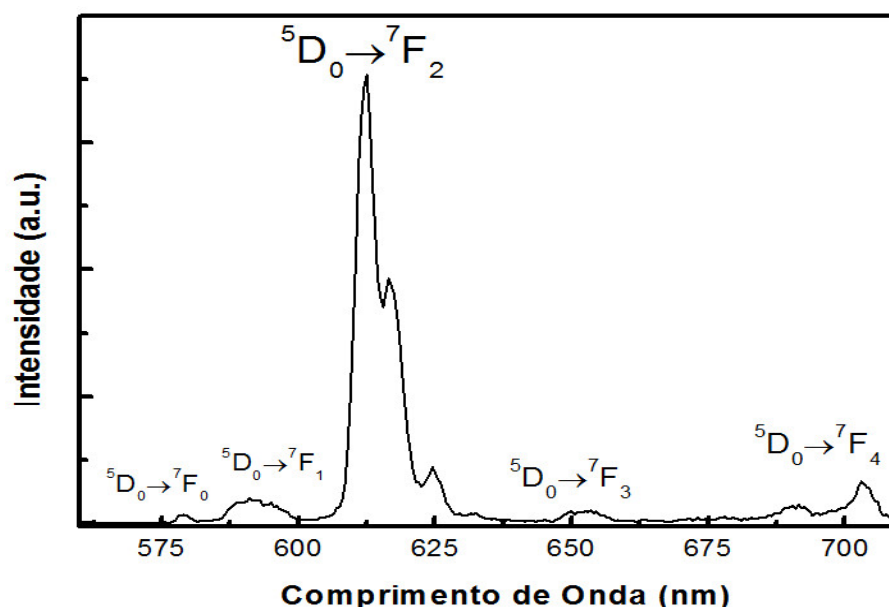


FIGURA 4.33: Espectro de emissão do composto $Europium^{3+}(NO_3^-)(1,4\text{-Chlorophenyl-}4,4,4\text{-trifluoro-}1,3\text{-butanedionato})(5\text{-Chloro-}1,10\text{-phenanthroline})$.

O resultado foi o espectro de emissão apresentado na figura 4.33. Analisando o mesmo espectro, constata-se que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente ao vermelho, como previsto pela literatura [37, 42]. É também possível identificar 5 transições electrónicas entre as camadas sub-orbitais 5D_0 e 7F_J (para $J=0,1,2,3,4$) da camada $4f$ do ião de Európio. Todas as bandas de emissão relativas às transições identificadas estão situadas nas mesmas regiões das reportadas na literatura [37, 42, 76]. Tal como para o composto da secção 4.5, o processo de relaxação radiativo de ocorrência mais provável é o correspondente à transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A banda de emissão correspondente a esta transição é máxima para o $\lambda =$

612 nm e apresenta dois patamares característicos de uma banda de emissão originada por uma transição electrónica hipersensitviva. Este formato indica que o ião de Európio é extremamente sensível ao meio químico envolvente da esfera de coordenação [77]. A semelhança entre este espectro e o da figura 4.27 é impressionante, levando a crer que as estruturas moleculares destes compostos, e particularmente a esfera de coordenação, sejam muito semelhantes [42]. A diferença de intensidades entre as bandas de emissão mais intensas é da ordem de grandeza de uma dezena. Esta diferença, em conjunto com o estreitamento da banda de emissão mais intensa era precisamente o que se pretendia observar no espectro de emissão deste composto.

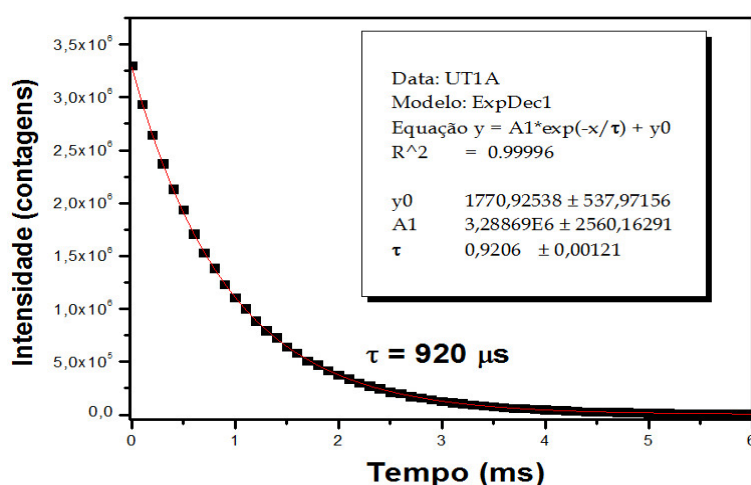


FIGURA 4.34: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global do composto $\text{Europium}^{3+}(\text{NO}_3^-)(1,4\text{-Chlorophenyl-}4,4,4\text{-trifluoro-}1,3\text{-butanedionato})(5\text{-Chloro-}1,10\text{-phenanthroline})$.

Como se pode observar na figura 4.34, o processo de decaimento dos processos radiativos deste composto seguem uma distribuição exponencial. Por consequência foi feito um ajuste exponencial aos dados teóricos recorrendo à mesma fórmula utilizada para os seus homólogos. O resultado foi um tempo de decaimento de 920 μs , o mais alto para os compostos de Európio apresentados e o segundo mais alto reportado nesta Tese de Mestrado. Tal como todos os outros compostos estudados, este composto é fosforescente e possui um tempo de decaimento concordante com os apresentados na literatura [42, 44, 83].

4.6.3 Fabrico do *OLED* e medidas eléctricas

O composto $\text{Europium}^{3+}(\text{NO}_3^-)(1,4\text{-Chlorophenyl-}4,4,4\text{-trifluoro-}1,3\text{-butanedionato})(5\text{-Chloro-}1,10\text{-phenanthroline})$, ou *ut1a* para efeitos de simplicidade, foi utilizado como

camada emissora em dois dispositivos *OLED*. O processo de fabrico foi realizado *ipsis verbis* como descrito na secção 3.5.2, sendo os dados relativos a esse processo apresentados na tabela 4.15. O *OLED* 7 foi fabricado na mesma altura que os *OLEDs* 1, 2 e 5 enquanto o *OLED* 8 foi fabricado na mesma ocasião que o *OLED* 6.

Apesar deste composto não se dissolver totalmente em nenhum solvente para concentrações de 25 mg/1ml e 48 mg/1ml, dissolve-se satisfatoriamente nas combinações de solventes apresentadas na tabela 4.15. Desta forma, a deposição deste material como camada emissora originou uma camada rugosa de espessura indeterminada e rugosidade de aproximadamente 15 nm. Tal como para o *OLED* 5, foi possível constatar que a camada emissora deste dispositivo não era homogénea através do dispositivo de controlo (figura 4.30).

Dispositivo	Estrutura	Camada emissora	Rugosidade da camada emissora (nm)
<i>OLED</i> 7	figura 3.11-a)	25.14 mg <i>ut1a</i> / 0.5 ml de acetona + 0.5 ml metanol	15
<i>OLED</i> 8	figura 3.11-c)	10 mg <i>PVK</i> / 1 ml Clorobenzeno + (30.37 mg <i>ut1a</i> / (0.5 ml de clorobenzeno + 0.5 ml clorofórmio))	15

TABELA 4.15: Parâmetros de fabrico dos *OLEDs* que têm o composto *ut1a* presente na camada emissora.

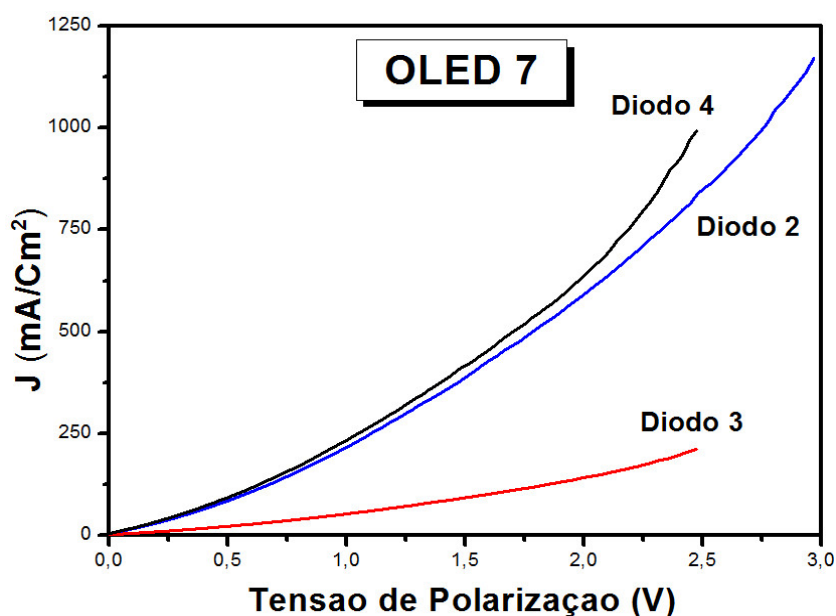


FIGURA 4.35: Curva *J-V* dos díodos do *OLED* 7.

A caracterização eléctrica do *OLED* 7 deu origem às curvas *J-V* apresentadas na figura 4.35. Todavia, não foi possível observar *EL* e como tal não foi realizada a caracterização electro-óptica. Mais uma vez, assumiu-se que a ausência de *EL* foi devida a factores estruturais do *OLED*. Contudo, não se pôde ignorar nem quantificar o papel que a rugosidade da camada emissora desempenhou no resultado final. Para contornar esta situação, fabricou-se um novo dispositivo (*OLED* 8) com a mesma estrutura dos *OLEDs* 4 e 6, estando ainda a ser caracterizado em Madrid.

Observando a figura 4.35 comprova-se que qualquer um dos três díodos é capaz de conduzir corrente eléctrica e que o formato das curvas *J-V* são semelhantes. No entanto, verifica-se a mesma tendência na densidade de corrente eléctrica para os díodos com menores áreas activas. Neste *OLED*, a discrepância entre os valores da densidade de corrente do díodo 3 e dos díodos 2 e 4 são ainda mais notórias. Isto porque, para díodos com áreas activas maiores, a rugosidade da camada emissora provoca fenómenos de dispersão electrónica mais intensos, afectando muito mais a densidade de corrente que atravessa o díodo. A discrepância entre os valores de densidade de corrente para díodos com a mesma área deve-se, tal como no *OLED* 5, à falta de homogeneidade da camada emissora e às resistências parasitas de cada díodo. É ainda relevante referir que qualquer um destes díodos é capaz de suportar correntes eléctricas na ordem de grandeza das centenas de miliamperes.

4.7 *Terbium*³⁺(*NO*₃)⁻³ 5*H*₂*O* (1,2,4,5-*Benzenetetracarboxylic acid*)

4.7.1 Síntese e difracção de raios-X

Este composto não foi sintetizado exactamente de acordo com o processo de síntese descrito na secção 3.1.2, tendo sido efectuadas algumas alterações nos 6^o e 7^o passos. O objectivo deste processo de síntese era coordenar o *Tb*³⁺ com 3 moléculas de 1,2,4,5-*Benzenetetracarboxylic acid* (*BTEC*) dando liberdade ao Lantanídeo para definir as restantes ligações de coordenação e a geometria da esfera de coordenação. A utilização do *BTEC* (conformação dimérica) num composto de coordenação com Lantanídeos foi reportada na literatura como sendo uma forma eficiente de sensibilizar a emissão de um Lantanídeo [46, 48]. Tendo em conta que o *BTEC* é um ácido carboxílico e possui 4 grupos carboxilo, existe uma forte probabilidade que este composto se tenha estruturado

de forma polimérica como reportado por Wang *et al.* em 2005 [46] e Suwen *et al.* em 2012 [48]. Nestas conformações moleculares poliméricas apresentadas na literatura, o *BTEC* pode coordenar com vários Lantanídeos de forma octadentada ou decadentada. Já o Lantanídeo tende a estabelecer 9 ligações de coordenação com diferentes moléculas de *BTEC* na sua esfera de coordenação. Adicionalmente, também é mencionada a facilidade de desprotonação por parte dos grupos carboxilos deste ácido[46, 48].

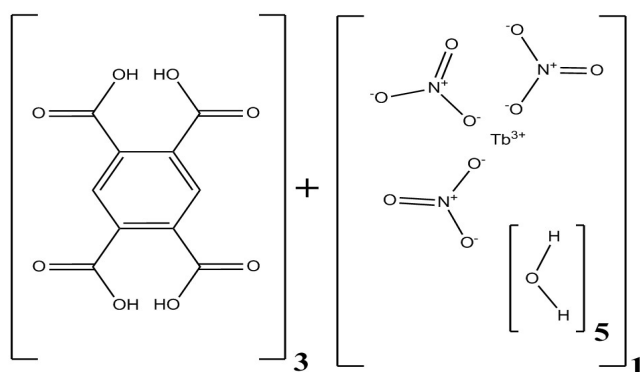


FIGURA 4.36: Diagrama de síntese do composto Tébrio + *BTEC*.

Neste processo de síntese, foi verificada a formação de um precipitado de cor branca no 5º passo. Analisando este precipitado branco sob excitação de uma luz ultravioleta ($\lambda = 254 \text{ nm}$) pôde-se constatar que emitia luz verde de intensidade média. Posto isto, decidiu-se não adicionar um ligando neutro como descrito no 6º passo. Em seguida, filtrou-se a solução e colocou-se o pó resultante noutro recipiente. Como este pó obtido era um misto do composto desejado com nitrato de potássio, adicionou-se 10 *ml* de diclorometano a este recipiente para dissolver apenas o nitrato de potássio. Desta forma, recolheu-se o pó resultante da filtragem e tentou-se dissolvê-lo em metanol, etanol, *n*-hexano, tolueno, *DMSO*, *DMF* e água sem sucesso. Visto este material não ter dissolvido em nenhum destes solventes não foi possível obter nenhum monocristal para estudá-lo através da técnica difracção de raios-X de monocristal. Além de não haver formação de monocristais, o pó resultante da síntese era amorfo e como resultado não foi possível caracterizá-lo pela técnica de difracção de raios-X de pó. Por consequência, não foi fabricado um protótipo *OLED*.

4.7.2 Espectroscopia

Por outro lado, a espectroscopia de infravermelho foi a responsável por toda a informação estrutural que se pôde retirar a partir da análise do espectro de infravermelho apresentado

na figura 4.37.

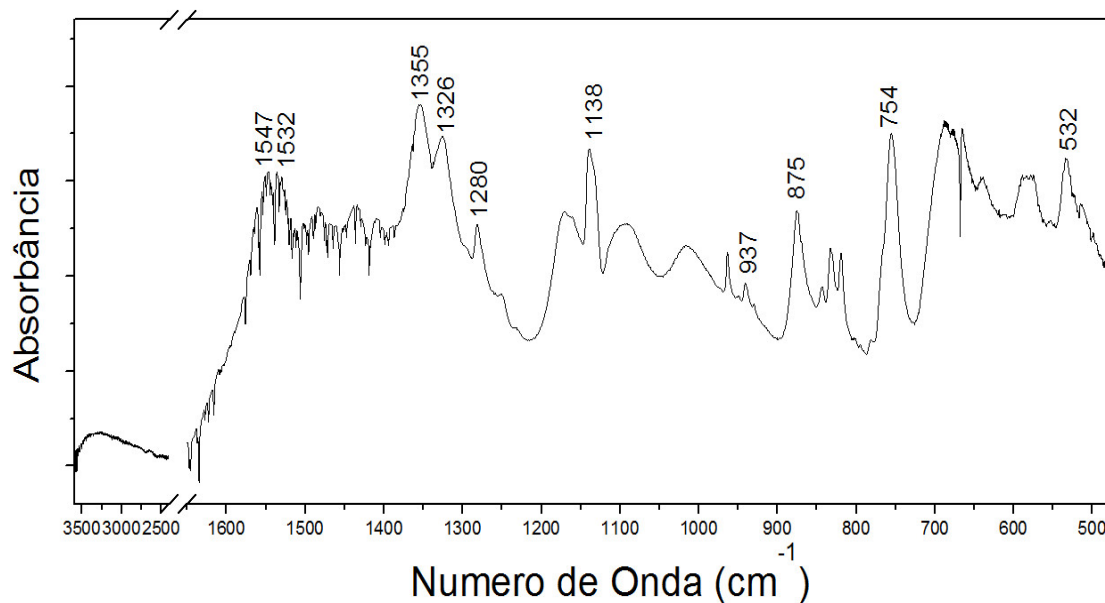


FIGURA 4.37: Espectro de infravermelho do composto Tértio(*BTEC*).

Os ácidos carboxílicos apresentam bandas de absorção características em 3 regiões distintas. A primeira banda de absorção, característica do alongamento das ligações O-H dos grupos carboxilo, costuma estar situada entre os 3400 e 2400 cm^{-1} e mantém-se fixa após a complexação. A segunda banda de absorção, característica do alongamento das ligações C=O do grupo carboxilo, costuma estar situada entre os 1760 e os 1700 cm^{-1} e após a complexação desloca-se para frequências inferiores. Por fim, as bandas de absorção que correspondem ao alongamento das ligações C-O estão normalmente situadas entre os 1320 e 1210 cm^{-1} e também não se deslocam após a complexação [46, 62]. Contudo, um ácido carboxílico pode coordenar de duas maneiras com um Lantanídeo, monodentado e bidentado. Nas ligações de coordenação bidentadas ou monodentadas (C-O...Ln), o ácido é desprotonado e o grupo carboxilo transforma-se num grupo carboxilato (ver Apêndice C). Como resultado, aparecem novas bandas de absorção no espectro de infravermelho do composto final nas regiões 1530-1610 cm^{-1} e 1300-1400 cm^{-1} [85–87].

Observando a figura 4.37, confirma-se a presença da banda de absorção correspondente ao alongamento das ligações O-H (2400 até 3600 cm^{-1}). A presença desta banda de absorção mascara por vezes as bandas de absorção correspondentes às vibrações das ligações C-H. Adicionalmente, a presença da banda de absorção para a vibração de torção (fora do plano) O-H verificada para 937 cm^{-1} é característica das pontes de hidrogénio

entre dímeros de *BTEC* [46, 62]. A sua presença no espectro final pode indicar a existência de dímeros de *BTEC* no composto final ou apenas em dímeros de *BTEC* que não reagiram.

A presença de bandas de absorção correspondentes ao alongamento anti-simétrico do grupo carboxilato (1547 e 1532 cm^{-1}) juntamente com a das bandas de absorção correspondentes ao alongamento simétrico do grupo carboxilato (1326 e 1355 cm^{-1}) e com a ausência da banda de absorção característica da vibração $\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxilo, são um forte indicador da desprotonação do *BTEC* e da existência de complexação [85–87]. Reunindo toda a informação retirada destas regiões do espectro de infravermelho e tendo em conta os reagentes utilizados, existem indícios convincentes que o *BTEC* coordenou com o ião Tb^{3+} [46, 62, 85–87].

Relativamente à restante esfera de coordenação, a presença de bandas de absorção características das ligações $\text{N}=\text{O}$ dos nitratos monodentados coordenados com metais ($\text{Ln}\cdots\text{ONO}_2$) para as frequências 1280 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 1482 cm^{-1} sugerem a presença dos mesmos na esfera de coordenação [75, 88].

A presença de várias bandas de absorção entre os 1000 e 1260 cm^{-1} , características da elongação das ligações $\text{C}-\text{O}$ dos alcoóis metil, pode também ser um bom indicador da presença de moléculas de metanol no composto final [62, 75].

Além da espectroscopia de infravermelho, este composto foi também caracterizado recorrendo à técnica de espectroscopia de luminescência. A partir desta técnica, foram obtidos os espectros de excitação e emissão e o gráfico do tempo de decaimento dos processos radiativos globais. Na figura 4.38, é apresentado o espectro de excitação deste composto.

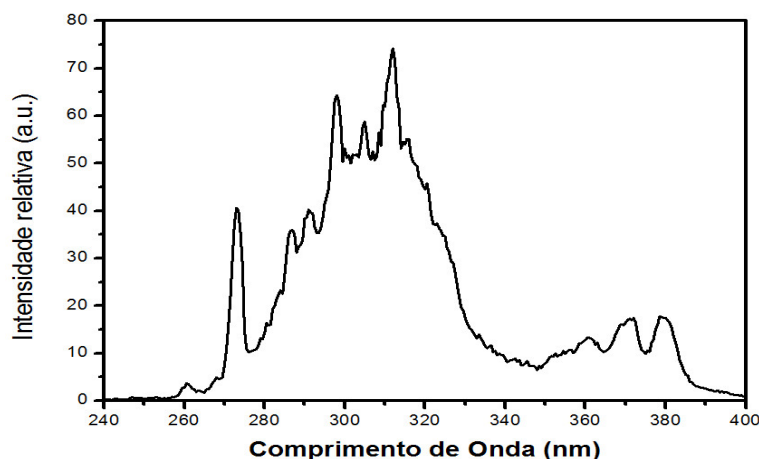


FIGURA 4.38: Espectro de excitação do composto Tértbio(*BTEC*) .

Observando a figura 4.38 é possível constatar que este composto absorve radiação electromagnética na região do ultravioleta, mais precisamente entre os 258 e 400 nm . O espectro de excitação é composto por duas bandas de absorção, uma entre os 258-350 nm e a outra entre os 350-400 nm . A maior parte da absorção da energia efectiva absorvida é efectuada por parte da primeira banda, e como tal, o máximo da intensidade relativa de absorção de radiação relaxada sob processos radiativos ocorre para o comprimento de onda $\lambda = 312 nm$. Em seguida, o material foi excitado utilizando um comprimento de onda $\lambda = 325 nm$ para se obter o espectro de emissão apresentado na figura 4.39.

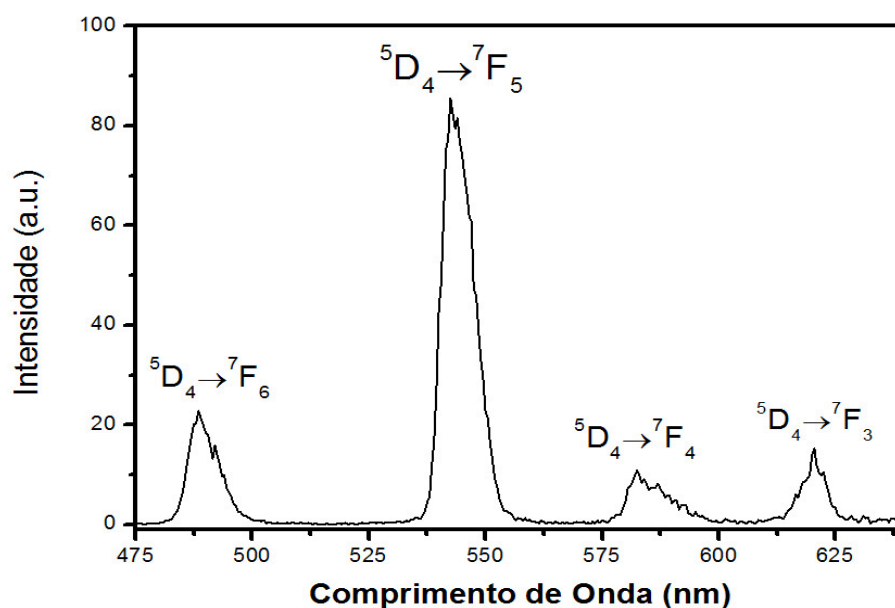


FIGURA 4.39: Espectro de emissão do composto Térbio(BTEC).

Analisando a figura 4.39, comprova-se que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente à cor verde [43–45, 51]. Tal como nos compostos de Európio, a emissão deste composto é de origem atómica, proveniente dos processos radiativos de relaxação de energia intra-orbitais da camada $4f$ do Térbio. Neste espectro são identificáveis 4 transições electrónicas entre as camadas sub-orbitais 5D_4 e 7F_J (para $J=6,5,4,3$) da camada $4f$. A transição electrónica de ocorrência mais provável é a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, que origina a emissão de fótons com $\lambda \approx 542 nm$. De novo, verifica-se a existência de uma diferença de intensidade dos processos radiativos entre as duas transições mais intensas, o que faz com que a emissão resultante deste composto (cor verde) seja definida pela transição electrónica mais intensa. O perfil do espectro de emissão deste composto assemelha-se muito ao dos compostos semelhantes descritos na literatura [43–45].

O sucesso atingido com este composto permitiu concluir que a coordenação de ácidos carboxílicos com iões de Térbio, em detrimento da coordenação com dicetonas, gera melhores resultados em termos de fotoluminescência. Isto deve-se ao facto dos compostos de coordenação com dicetonas (como o composto da secção 4.4) relaxarem quase toda a energia absorvida por processos não radiativos, visto não serem capazes de transmitir a energia absorvida para os iões Tb^{3+} .

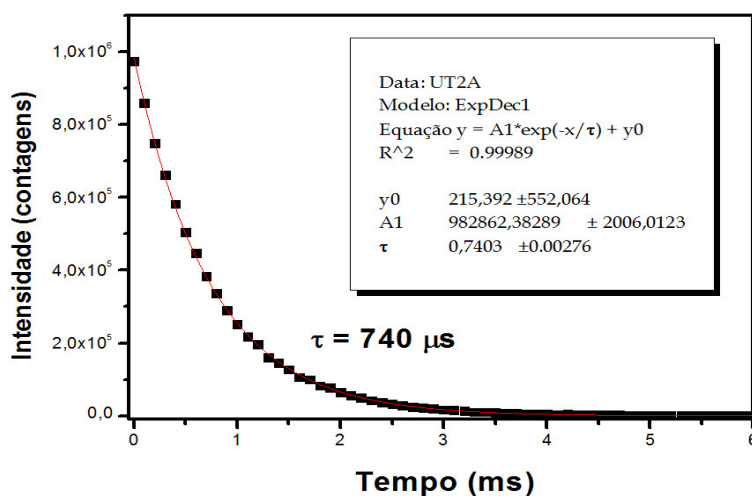


FIGURA 4.40: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto de coordenação.

Tal como todos os outros compostos estudados neste Projecto de Mestrado, o processo de decaimento associado à relaxação de energia por processos radiativos deste composto segue uma distribuição exponencial. Logo, utilizou-se a mesma equação utilizada para os outros compostos para realizar um ajuste não linear aos dados experimentais. O resultado obtido para o tempo de decaimento foi $740 \mu s$, deveras muito semelhante ao do composto da secção 4.5. O valor obtido para o tempo de decaimento deste composto está entre os valores mais elevados apresentados na literatura [44, 83] e nesta Tese de Mestrado.

4.8 $Térbio^{3+}(NO_3^-)(4\text{-Heptylbenzoic acid})$

4.8.1 Síntese e difracção de raios-X

Este composto foi sintetizado de acordo com o processo de síntese descrito na secção 3.1.2, com a excepção das alterações mencionadas na secção 4.7.1. Tal como para os compostos das secções 4.9 e 4.10, o composto final foi um precipitado branco formado no decorrer do 3º passo do processo de síntese (ver secção 3.1.2). No entanto, constatou-se que este

precipitado era totalmente solúvel em diclorometano e como resultado não seria possível filtrar o KNO_3 , afectando assim as hipóteses de fabricar um *OLED*. Para contornar esta situação, voltou-se a realizar o mesmo processo de síntese mas filtrou-se a solução logo após a adição do metóxido de potássio. O objectivo desta síntese era coordenar o Tb^{3+} com 3 moléculas de *4-Heptylbenzoic acid*, permitindo que as restantes ligações e geometria da esfera de coordenação se formassem de forma livre. A utilização de ácidos benzóicos muito semelhantes, estruturados em forma de cadeias longas, visou estudar o efeito que a coordenação de moléculas com cadeias longas de átomos de carbono têm nas propriedades ópticas do Lantanídeo. Tendo em conta a estrutura do ácido utilizado neste processo de síntese, a conformação mais provável para o composto final é a oligomérica.

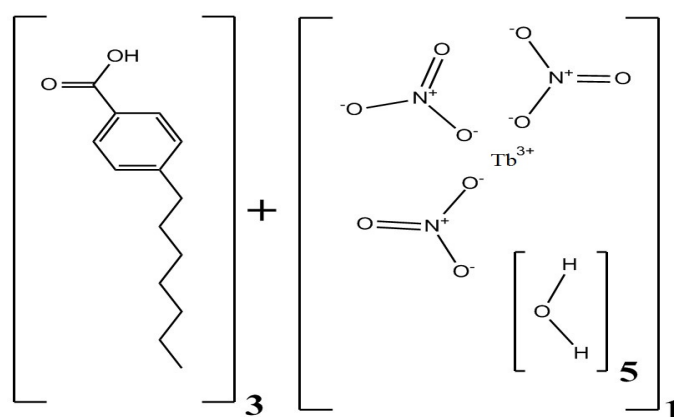


FIGURA 4.41: Diagrama de síntese do composto Tértbio(*4-Heptylbenzoic acid*).

Apesar deste material ser solúvel em diclorometano, não foi possível obter um monocristal por forma a estudá-lo por difracção de raios-X de monocristal. Adicionalmente, este material também provou ser amorfo quando submetido à técnica de difracção de raios-X de pó. Assim, a única informação estrutural obtida para este composto é proveniente da espectroscopia de infravermelho.

4.8.2 Espectroscopia

Na figura 4.42 é apresentado o espectro de infravermelho deste composto juntamente com o espectro do *4-Heptylbenzoic acid*. A primeira conclusão que se pode retirar é que ambos os espectros são muito diferentes e como tal o composto final que se formou não é apenas o ácido benzóico.

Tendo em conta que os ácidos benzóicos são na realidade ácidos carboxílicos com apenas um grupo carboxilo, o seu espectro de infravermelho tem de apresentar as bandas de absorção características destes ácidos que foram referidas na secção 4.7.2. No entanto,

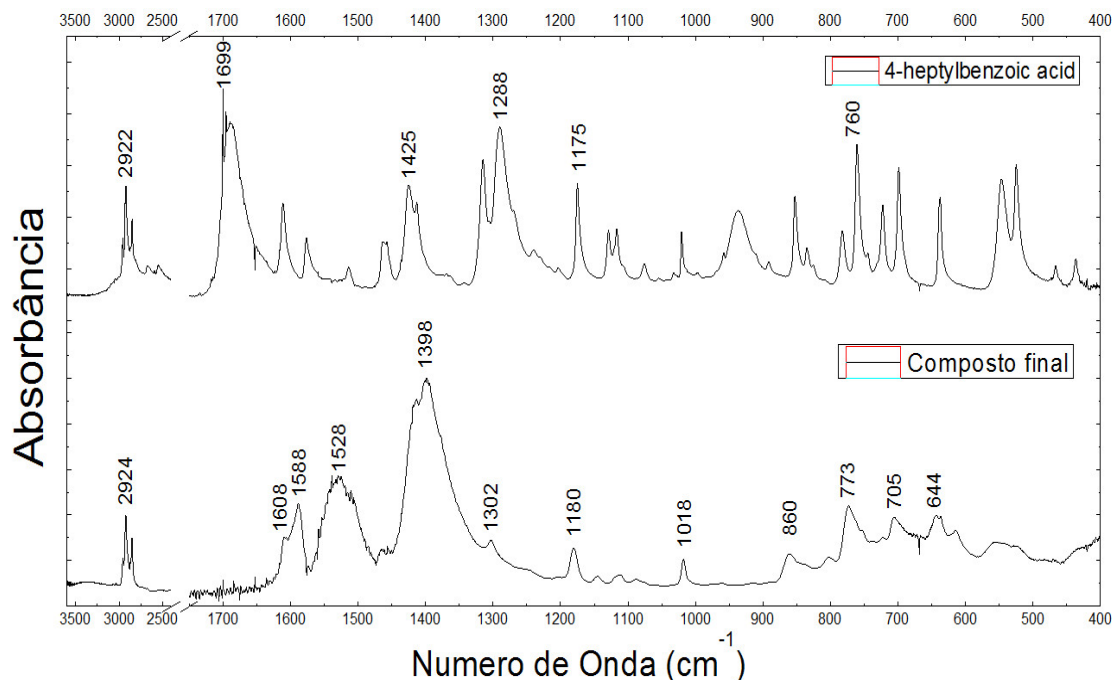


FIGURA 4.42: Espectros de infravermelho do composto Térbio(*4-Heptylbenzoic acid*) e do ligando.

se este ácido tiver coordenado com o Lantanídeo, aparecerão bandas de absorção características dessa conformação.

A presença de bandas de absorção correspondentes ao alongamento anti-simétrico do grupo carboxilato (1608 e 1588 cm^{-1}) juntamente com a banda de absorção correspondente ao alongamento simétrico do grupo carboxilato (1398 cm^{-1}) e com a ausência da banda de absorção característica da vibração $\text{C}=\text{O}$ do grupo carboxilo, são um forte indicador da desprotonação do *4-Heptylbenzoic acid* e da existência de complexação [85–87]. A presença destas bandas de absorção, em conjunto com os perfis dos espectros de excitação e emissão, fornece provas concretas, congruentes com a coordenação do *4-Heptylbenzoic acid* com o íon Tb^{3+} [46, 62, 85–87].

Relativamente à restante esfera de coordenação dos íons Tb^{3+} , a presença de várias bandas de absorção entre as frequências 1000 e 1260 cm^{-1} , são um forte indício da presença de ligações $\text{C}-\text{O}$ de alcoóis metil (metanol) no composto final [62, 75]. Por outro lado, a ausência das bandas de absorção características das ligações $\text{N}=\text{O}$ dos nitratos monodentados e bidentados sustenta a hipótese de não existirem nitratos na esfera de coordenação [62, 74, 88].

Analisando ainda a figura 4.42, testemunha-se o desaparecimento de parte da banda de absorção característica do alongamento das ligações $\text{O}-\text{H}$ (2400 a 3200 cm^{-1}). A parte

remanescente desta banda, é característica do alongamento das ligações C-H presentes nas moléculas dos ligandos presentes no composto final, apresentando uma banda muito estreita e intensa para a frequência 2924 cm^{-1} . Neste espectro não se verifica a presença da banda de absorção correspondente à torção (fora do plano) das ligações O...H do grupo carbonilo para a frequência de vibração 937 cm^{-1} . Esta ausência é um bom indicador que não existe a presença de dímeros de *4-Heptylbenzoic acid* no composto final [46, 62].

Finda a análise do espectro de infravermelho, são apresentados os espectros de excitação e emissão em conjunto com o gráfico do tempo de decaimento dos processos radiativos deste composto. Ao observar o espectro de excitação apresentado na figura 4.43 testifica-se que a forma deste espectro assemelha-se muito mais ao do composto da secção 4.7 do que aos dos compostos das secções 4.9 e 4.10. Esta semelhança verificada para os espectros de excitação é, em conjunto com a informação retirada do espectro de infravermelho deste composto, um bom indicador de que ambas as estruturas moleculares destes compostos são propícias à absorção de energia de forma eficiente.

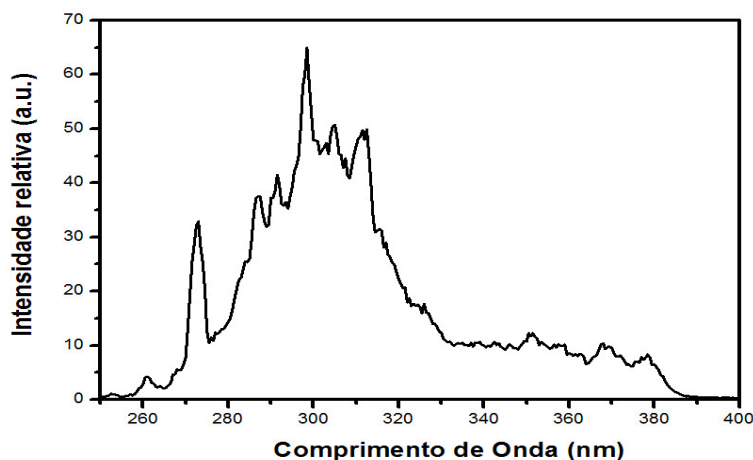


FIGURA 4.43: Espectro de excitação do composto Têrbio(*4-Heptylbenzoic acid*).

Examinando o espectro da figura 4.43 constata-se que este tem a forma de uma banda larga que se traduz na absorção de radiação electromagnética entre os 250 e os 390 nm. O máximo de absorção relativo é verificado para $\lambda = 298\text{ nm}$. Seguindo a tendência dos restantes compostos de coordenação com Têrbio, o espectro de emissão foi obtido para um comprimento de excitação $\lambda = 325\text{ nm}$.

Examinando o espectro de emissão apresentado na figura 4.44 comprova-se que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente à cor verde, como reportado na literatura [43–45, 51]. Foi também possível, comprovar a presença das 4 transições intra-orbitais da camada *4f* (${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ onde $J=6,5,4,3$)

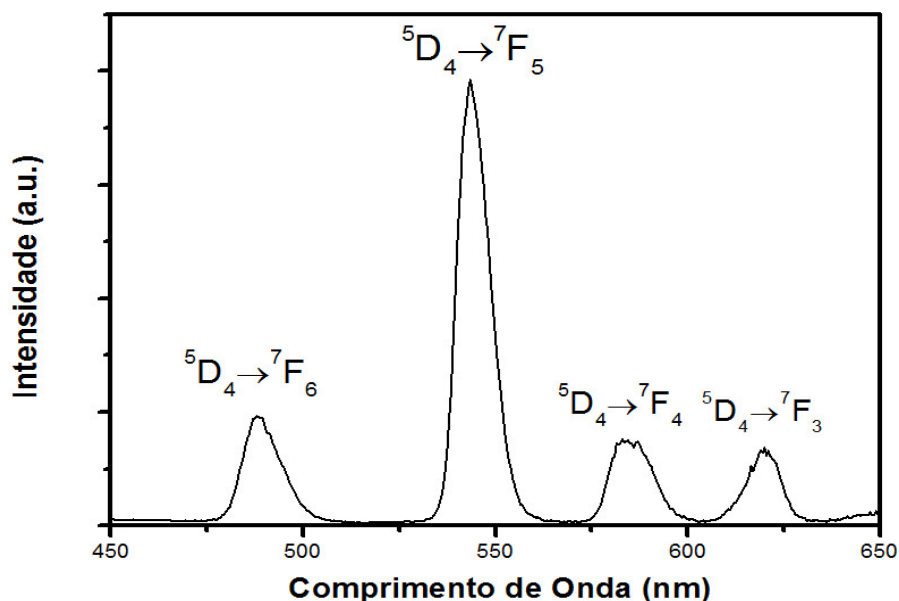


FIGURA 4.44: Espectro de emissão do composto Têrbio(*4-Heptylbenzoic acid*).

do Têrbio responsáveis pela emissão deste composto. Invariavelmente, a transição de ocorrência mais provável é a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, estabelecendo desta forma a predominância da emissão de fótons com $\lambda = 543 \text{ nm}$. Mais uma vez, observou-se uma banda de emissão estreita para a transição electrónica ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, juntamente com a diferença de intensidades entre as duas bandas mais intensas, tal como era pretendido. Logo, pode-se afirmar que os ligandos coordenados com o Têrbio sensitizam o mesmo de forma eficaz.

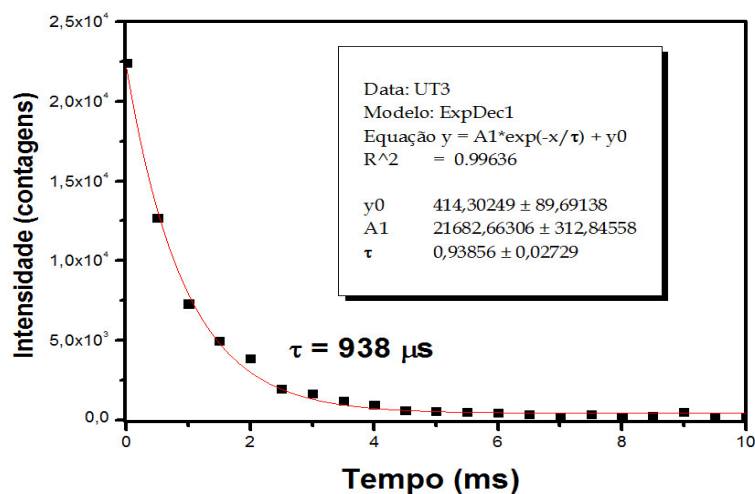


FIGURA 4.45: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto.

Outra característica que este composto tem em comum com todos os seus homólogos é um processo radiativo de relaxação de energia que segue uma distribuição exponencial. Assim sendo, o ajuste teórico aos dados experimentais pôde ser efectuada com a mesma

equação. Deste ajuste, retirou-se o valor do tempo de decaimento mais elevado deste Projecto de Mestrado, $938 \mu\text{s}$. Este valor do tempo de decaimento é mais um bom indicador da existência de complexação e por consequência boa sensitização do Tb^{3+} por parte dos ligandos coordenados.

A caracterização espectroscópica deste composto permitiu retirar informação estrutural elucidativa e comprovar a capacidade deste material relaxar energia sob a forma de processos radiativos de uma forma eficiente. Como resultado, procedeu-se ao fabrico do *OLED*.

4.8.3 Fabrico do *OLED* e medidas eléctricas

O composto $\text{Térbio}^{3+}(\text{NO}_3^-)(4\text{-Heptylbenzoic acid})$, ou *ut3* para efeitos de simplicidade, foi utilizado como camada emissora em três dispositivos *OLED*. Invariavelmente, o processo de fabrico foi realizado de acordo com o método descrito na secção 3.5.2, estando os dados relativos a esse processo resumidos na tabela 4.16. Os *OLEDs* 9 e 10 foram fabricados na mesma altura que os *OLEDs* 1, 2, 5 e 7 enquanto o *OLED* 11 foi fabricado numa ocasião posterior, estando ainda a ser caracterizado em Madrid.

Dispositivo	Estrutura	Camada emissora	Rugosidade da camada emissora(<i>nm</i>)
<i>OLED</i> 9	figura 3.11-a)	24.98 mg <i>ut3</i> / 1 ml de diclorometano	< 10
<i>OLED</i> 10	figura 3.11-a)	25.17 mg <i>ut3</i> / 1 ml de diclorometano	< 10
<i>OLED</i> 11	figura 3.11-c)	10 mg <i>PVK</i> 1 ml Clorobenzeno + (30.37 mg <i>ut3</i> / 0.5 ml de clorobenzeno + 0.5 ml clorofórmio)	-

TABELA 4.16: Parâmetros de fabrico dos *OLEDs* que têm o composto *ut3* presente na camada emissora.

Apesar deste composto ser solúvel em diclorometano, não foi possível obter dissolução perfeita em concentrações de 25 mg/ml. Contudo, a solubilidade verificada foi suficiente para obter filmes finos com uma rugosidade inferior a 10 *nm* (figura 4.46). Todavia, é possível comprovar que certas regiões do filme possuem artefactos (manchas amarelas) derivados da deposição desigual originada pela solubilidade.

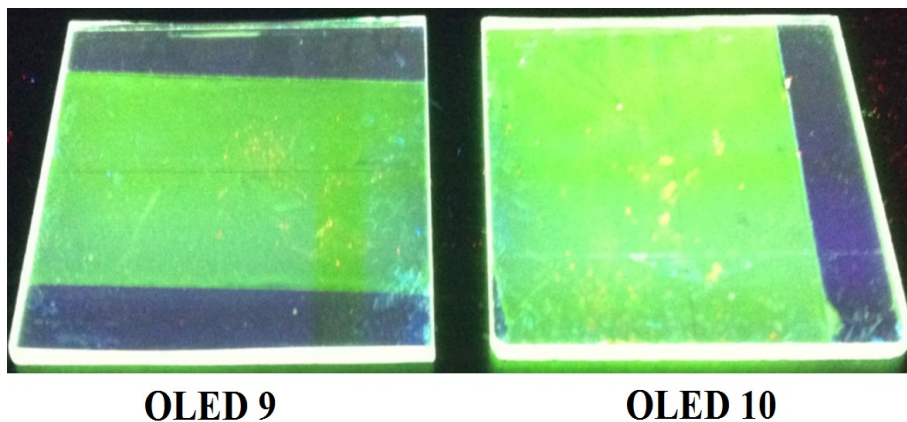


FIGURA 4.46: Dispositivos de controlo dos *OLEDs* 9 e 10 excitados uma uma luz ultravioleta $\lambda = 254 \text{ nm}$.

A caracterização eléctrica dos *OLEDs* 9 e 10 deu origem às curvas J - V da figura 4.47, mas infelizmente, não foi possível observar EL em nenhum dos dois *OLEDs*. Contudo, ambos os *OLEDs* apresentam um perfil de condução de corrente eléctrica característico de um diódo [33]. Novamente, atribuiu-se a ausência de EL a factores estruturais do dispositivo. Mesmo assim, não se desprezou a possível contribuição da rugosidade da camada emissora como um factor de agravamento. Para contornar esta adversidade, fabricou-se um *OLED* de acordo com a estrutura apresentada na figura 3.11-c), ou seja, um *PHOLED*.

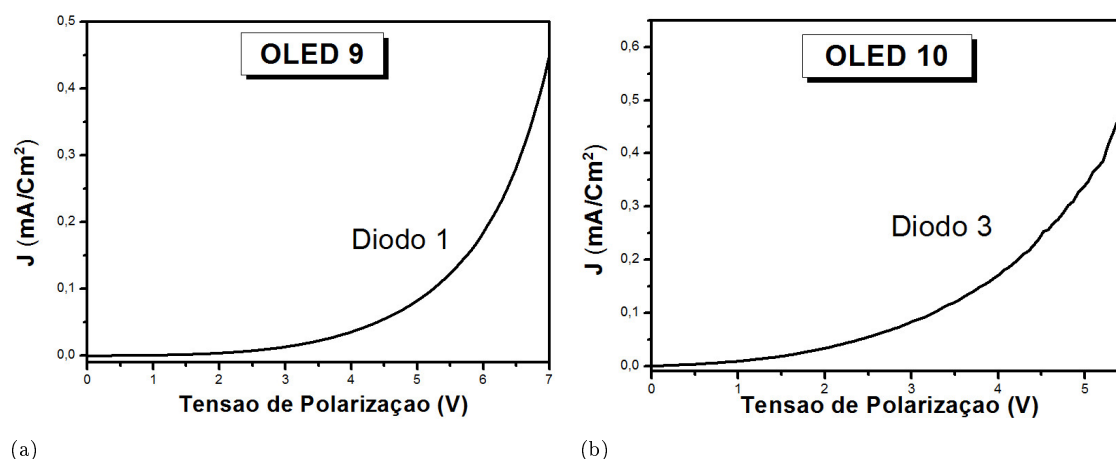


FIGURA 4.47: a) Curvas J - V dos díodos 3 e 4 do *OLED* 1 b) Curva J - V do diódo 4 do *OLED* 2.

Examinando ambas as curvas J - V é possível constatar que ambos os *OLEDs* são maus condutores de corrente eléctrica. Ao contrário da situação verificada para o *OLED* 2 (ver secção 4.3), não houve a fusão entre a camada *PEDOT:PSS* e a emissora visto

os *OLED* 9 e 10 emitirem luz verde intensa quando excitados com uma luz ultravioleta. Neste caso, a má condução eléctrica destes dispositivos pode estar associada a um esquema energético menos favorável, onde existe uma grande diferença energética entre as camadas *LUMO* e *HOMO* dos compostos de camadas adjacentes. A hipótese disto ser causado por um processo de fabrico defeituoso não é muito convincente devido aos argumentos mencionados anteriormente.

O facto de um diodo conduzir corrente eléctrica para valores na ordem das centenas de μA até é considerada uma característica positiva. Todavia, se este tipo de condução está associado a uma tensão de polarização elevada e à ausência de *EL* do dispositivo, é simplesmente um indicador de má condução eléctrica ou da recombinação dos pares electrão-lacuna na região errada. Como já foi mencionado, o fabrico do *OLED* 11 também teve como objectivo esclarecer as anomalias observadas para os *OLEDs* 9 e 10.

4.9 *Terbium*³⁺(*NO*₃)⁻³ 5*H*₂*O* (4-(*Octyloxy*)benzoic acid)

4.9.1 Síntese e difracção de raios-X

Este composto foi sintetizado de acordo com o processo de síntese descrito na secção 3.1.2 e com as alterações efectuadas a este processo, descritas na secção 4.7.1. O objectivo desta síntese era coordenar o *Tb*³⁺ com 3 moléculas de 4-(*Octyloxy*)benzoic acid, dando liberdade ao Lantanídeo para definir as restantes ligações de coordenação. Tendo em conta a estrutura deste ácido benzóico, o mais provável é que este composto se tenha estruturado de forma oligomérica.

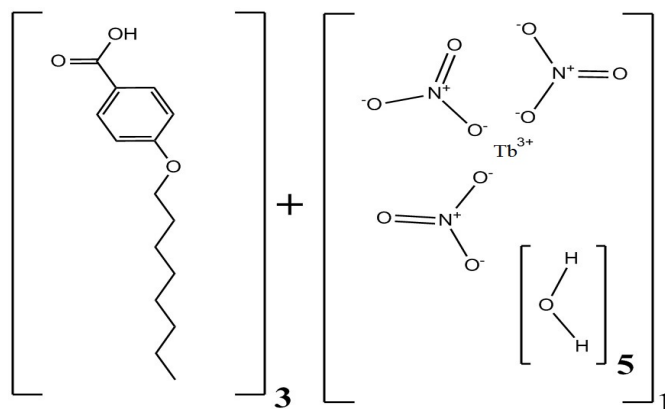


FIGURA 4.48: Diagrama de síntese do composto *Térbio*(4-(*Octyloxy*)benzoic acid).

Tal como para o composto da secção 4.7, o composto final foi um precipitado branco formado após a adição do ácido benzóico à solução que continha os iões *Tb*³⁺ já separados

dos nitratos e das águas. A recolha do precipitado e a remoção do nitrato de potássio foram realizadas da mesma maneira que para o composto da secção 4.7. Mais uma vez, este material não apresentou dissolução total em nenhum dos solventes testados. Como tal, não foi possível estudá-lo pela técnica de difracção de raios-X de monocristal. Curiosamente, este material provou ser amorfo, tal e qual como os das secções 4.7, 4.8 e 4.10, tornando impossível o seu estudo pela técnica de difracção de raios-X de pó. Por estas razões, não foi fabricado o protótipo *OLED*.

4.9.2 Espectroscopia

Toda a informação estrutural obtida para este composto foi proveniente da comparação entre os espectros de infravermelho do *4-(Octyloxy)benzoic acid* e do composto final apresentados na figura 4.49.

Observando o espectro de infravermelho do ácido benzóico verifica-se a presença de uma banda larga entre as frequências 2400 e 3000 cm^{-1} característica do alongamento das ligações O-H, juntamente com a presença de várias bandas de absorção entre as frequências 1210 e 1320 cm^{-1} características do alongamento das ligações C-O. A banda de absorção observada para a frequência 1683 cm^{-1} é característica do alongamento das ligações C=O presentes no grupo carboxilo [62].

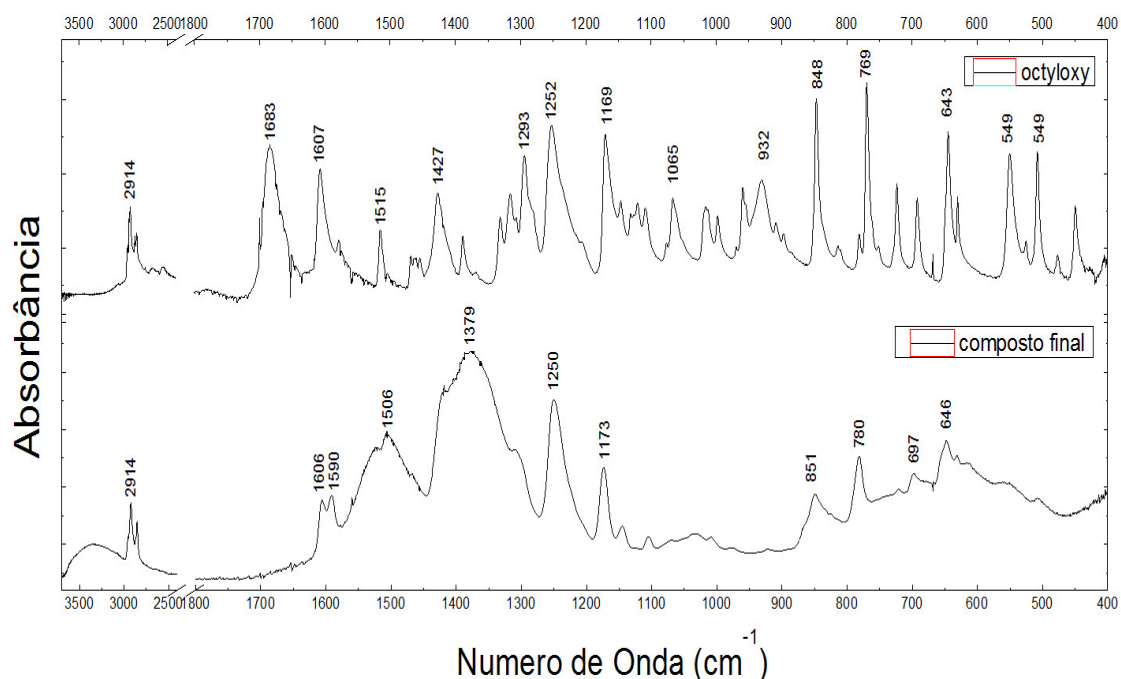


FIGURA 4.49: Espectros de infravermelho do composto Tórbio-*4-(Octyloxy)benzoic acid* e do ligando.

Através do espectro do composto final, é possível confirmar a presença de uma banda de absorção larga na região 2400 e 3700 cm^{-1} , atribuída ao alongamento das ligações O-H do grupo carboxilo e das ligações C-H. Neste composto, as bandas de absorção correspondentes ao alongamento das ligações C-H podem ser observadas para o intervalo de frequências 2800-3000 cm^{-1} , destacando-se uma banda muito estreita e relativamente intensa para a frequência 2914 cm^{-1} . A ausência das bandas de absorção características da torção (fora do plano) das ligações O...H do grupo carbonilo dos ácidos carboxílicos [46, 62], são um excelente indicador da ausência de dímeros de *4-(Octyloxy)benzoic acid* no composto final.

A presença de bandas de absorção correspondentes ao alongamento anti-simétrico do grupo carboxilato (1606 e 1590 cm^{-1}) juntamente com a banda de absorção correspondente ao alongamento simétrico do grupo carboxilato (1379 cm^{-1}) e com a ausência da banda de absorção característica da vibração C=O do grupo carboxilo, são um forte indicador da desprotonação do *4-(Octyloxy)benzoic acid* e da existência de complexação [85–87]. Tal como para os compostos das secções 4.8 e 4.7, a presença destas bandas características dos grupos carboxilatos fornece provas concretas, congruentes com a coordenação do *4-(Octyloxy)benzoic acid* com o ião Tb^{3+} [46, 62, 85–87].

A presença das bandas de absorção 646, 697, 780 e 1250 cm^{-1} , características das vibrações das ligações N-O, no composto final é um forte indicador da presença de nitratos bidentados ($\text{Ln}\cdots\text{O}_2\text{NO}$) na esfera de coordenação do Tórbio [62, 74, 88]. Da mesma forma, a presença de bandas de absorção entre os 1000 e 1260 cm^{-1} , características das ligações C-O dos álcoois metil, podem também ser um bom indicador da presença de metanol no composto final [62, 75].

Além da caracterização por espectroscopia de infravermelho, este composto foi também caracterizado em termos de espectroscopia de luminescência. Foram obtidos os espectros de excitação e emissão, juntamente com o gráfico do tempo de decaimento dos processos radiativos globais.

Por intermédio da figura 4.50, constata-se que este composto absorve radiação electromagnética na região do ultravioleta de maneira pouco eficiente, mais precisamente, entre os $\lambda = 230 \text{ nm}$ e os $\lambda = 380 \text{ nm}$. Este espectro é composto por uma única banda de absorção relativamente uniforme com a excepção de um pico de absorção espontâneo muito eficiente para $\lambda = 273 \text{ nm}$. Curiosamente, este composto e o da secção 4.10 não absorvem radiação electromagnética de maneira tão eficiente como os restantes compostos analisados neste capítulo. Todavia, se analisarmos ambos os espectros de excitação e

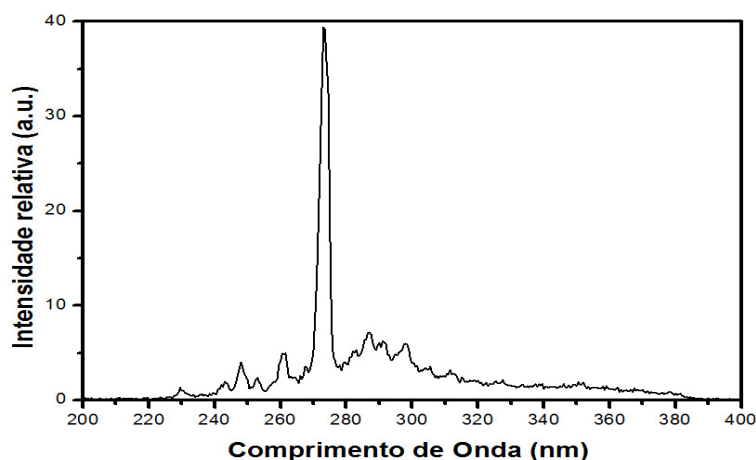


FIGURA 4.50: Espectro de excitação do composto Térbio(4-(Octyloxy)benzoic acid) .

de infravermelho cuidadosamente, é possível comprovar que ambos são quase idênticos. Desta forma, é possível estabelecer uma relação de semelhança estrutural entre ambos os compostos.

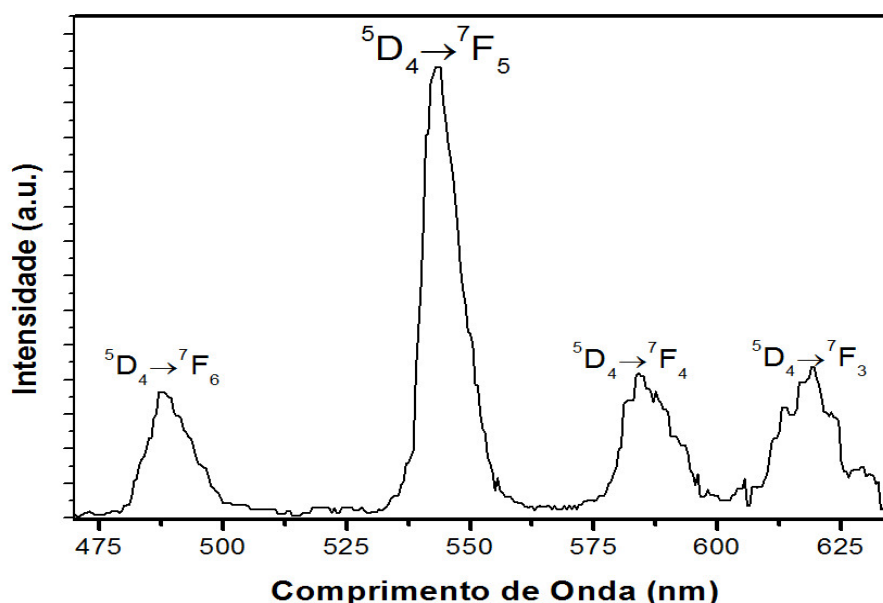


FIGURA 4.51: Espectro de emissão do composto Térbio(4-(Octyloxy)benzoic acid).

Tal como os restantes compostos de Térbio estudados neste Projecto de Mestrado, não pôde ser excitado no máximo de excitação devido à interferência da primeira harmónica do pico de *Rayleigh* no espectro de emissão. Por consequência, o espectro de emissão apresentado na figura 4.51 foi obtido para um comprimento de onda de excitação de 325 nm. Examinando o espectro de emissão, é possível constatar que este composto emite radiação electromagnética na região do visível correspondente à cor verde, como reportado na literatura [43–45, 51]. É também possível identificar com sucesso a presença de

4 transições electrónicas entre as camadas sub-orbitais 5D_4 e 7F_J (para $J=6,5,4,3$) da camada $4f$ do Térbio. A transição electrónica de ocorrência mais provável é, tal como para os outros compostos de Térbio, a $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ e origina a emissão de fótons com $\lambda = 543 \text{ nm}$. As restantes transições apresentam probabilidades de ocorrência semelhantes. Apesar de ser possível observar fotoluminescência para este composto, a sensitização do Lantanídeo não é efectuada de forma tão eficiente como nos restantes casos reportados ao longo desta Tese de Mestrado.

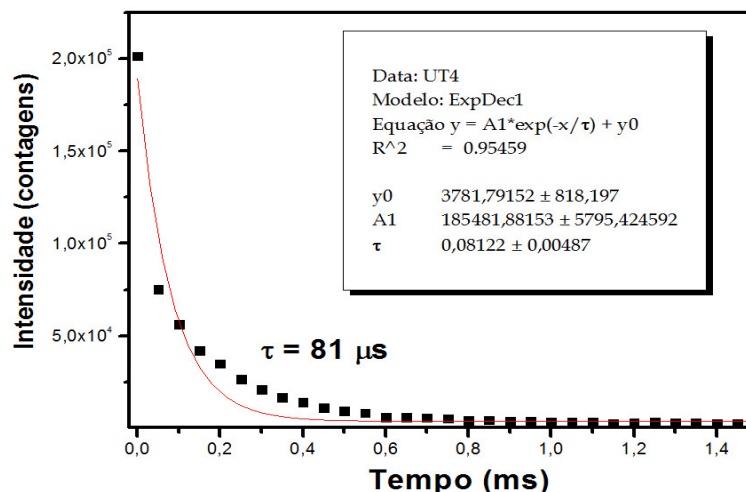


FIGURA 4.52: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto de coordenação.

O processo de decaimento dos processos radiativos de relaxação de energia deste composto segue uma distribuição exponencial, logo, utilizou-se a mesma equação utilizada para os outros compostos para fazer o ajuste teórico aos dados experimentais. No entanto, os dados experimentais não permitiram um ajuste melhor, visto, a região inicial do gráfico ter poucos pontos. Isto é resultante do facto do composto ter um tempo de decaimento na ordem dos $81 \mu\text{s}$, valor que é muito inferior ao dos seus análogos. Todavia, este composto é fosforescente devido à inversão de spin associada às transições electrónicas observadas no espectro de emissão. Comparando o tempo de decaimento deste composto com compostos semelhantes estudados neste Projecto de Mestrado e com os valores reportados na literatura, pode-se concluir que o tempo de decaimento deste composto é inferior em uma ordem de grandeza [44, 83].

4.10 $Térbio^{3+}(NO_3^-)(4-(Nonyloxy)benzoic\ acid)$

4.10.1 Síntese e difracção de raios-X

Este composto foi sintetizado de acordo com o processo de síntese descrito na secção 3.1.2 mas com as alterações mencionadas na secção 4.7.1. O objectivo desta síntese era coordenar o Tb^{3+} com 3 moléculas de $4-(Nonyloxy)benzoic\ acid$, permitindo que o Lantanídeo preencha a sua esfera de coordenação de forma livre. Tendo em conta a estrutura deste ácido monocarboxílico, é mais provável que este composto se tenha estruturado de forma oligomérica do que polimérica. O material obtido foi um precipitado branco, muito semelhante ao das secções 4.7, 4.9 e 4.8, que se formou imediatamente após a adição do $4-(Nonyloxy)benzoic\ acid$ à solução que continha iões de Tb^{3+} já separados dos nitratos e das águas. A recolha do precipitado e a remoção do nitrato de potássio foram realizadas da mesma maneira que para o composto da secção 4.7. O material obtido do processo de síntese revelou ser amorfo, tornando impossível caracterizá-lo através de difracção de raios-X de monocristal e de pó. Por todas estas razões o protótipo *OLED* não foi fabricado.

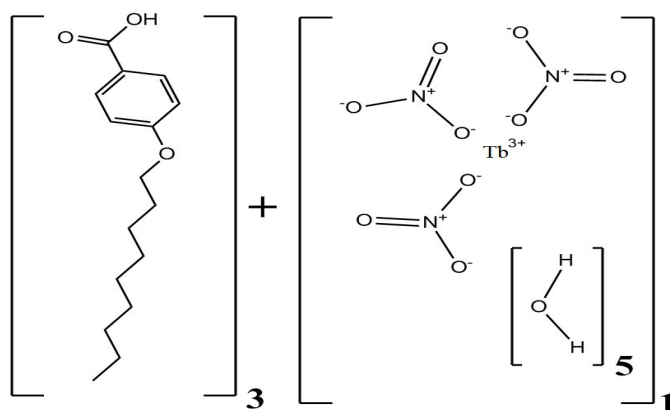


FIGURA 4.53: Diagrama de síntese do composto $Térbio(4-(Nonyloxy)benzoic\ acid)$.

4.10.2 Espectroscopia

Toda a informação estrutural obtida para este composto foi proveniente da análise dos espectros de infravermelho do composto final e do $4-(Nonyloxy)benzoic\ acid$ apresentado na figura 4.54.

A primeira característica que sobressai ao observar este espectro de infravermelho é a semelhança quase total ao espectro de infravermelho da figura 4.49. Esta semelhança não é de maneira alguma absurda, visto a única diferença existente entre o

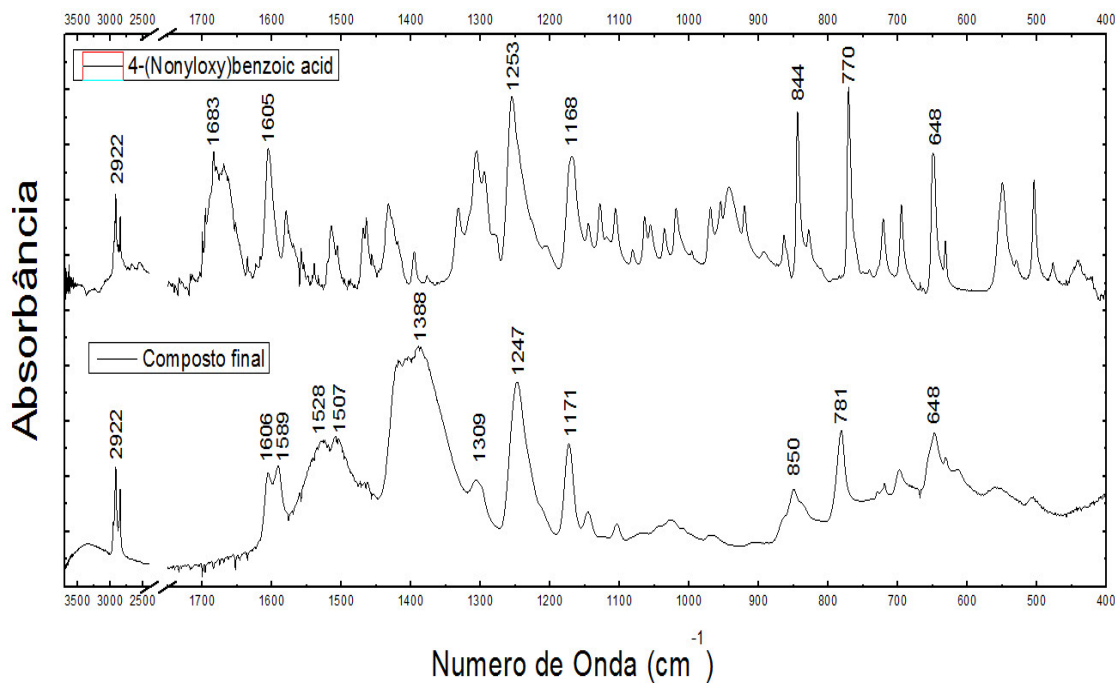


FIGURA 4.54: Espectros de infravermelho do composto *Térbio(4-(Nonyloxy)benzoic acid* e do ligando).

4-(Octyloxy)benzoic acid e o *4-(Nonyloxy)benzoic acid* ser a presença de um carbono adicional na estrutura molecular do segundo composto. Logo, a semelhança entre os espectros de infravermelho dos compostos finais só pode ser explicado pelo facto de ambos os compostos se terem estruturado de forma muito semelhante.

Como as principais bandas de absorção do espectro de infravermelho deste composto são verificadas para as mesmas regiões de frequências de vibração do espectro de infravermelho (com um desvio máximo de 1 ou 2 cm^{-1} para algumas bandas) do composto *Térbio4-(Octyloxy)benzoic acid*, pode-se concluir que as frequências de vibração características das ligações químicas existentes em ambos os compostos são as mesmas (ver 4.9.2). Desta forma, não é necessário proceder com o processo de análise deste espectro visto um extremamente idêntico já ter sido analisado na secção 4.9.2.

Em seguida, são apresentados os espectros de excitação e emissão em conjunto com o gráfico do tempo de decaimento dos processos radiativos deste composto.

Observando a figura 4.55 comprova-se de novo a grande semelhança entre o composto desta secção e o da secção 4.9. Ambos absorvem radiação electromagnética na mesma região e o formato do espectro é quase idêntico. A única excepção é a região entre os 322 e os 390 nm , onde o composto desta secção tem uma absorção ligeiramente mais intensa. As semelhanças são tão óbvias que até a forma, intensidade e largura do

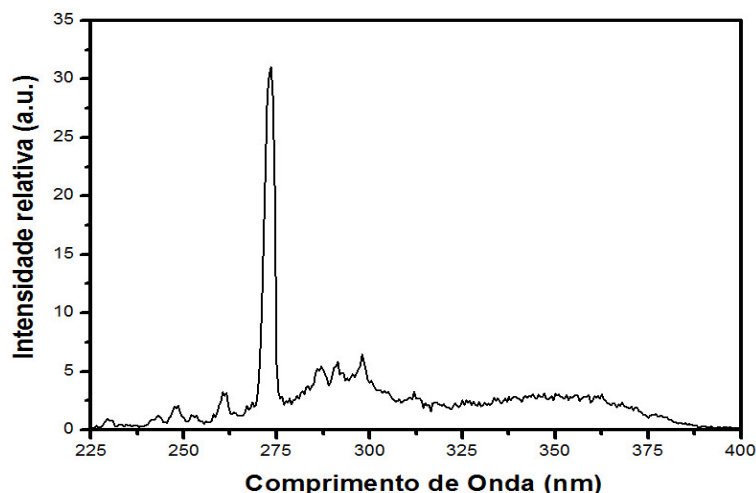


FIGURA 4.55: Espectro de excitação do composto Têrbio(4-(Nonyloxy)benzoic acid).

pico onde a absorção é máxima são iguais. O espectro de emissão deste composto foi obtido nas mesmas condições que o espectro do composto da seção 4.9.

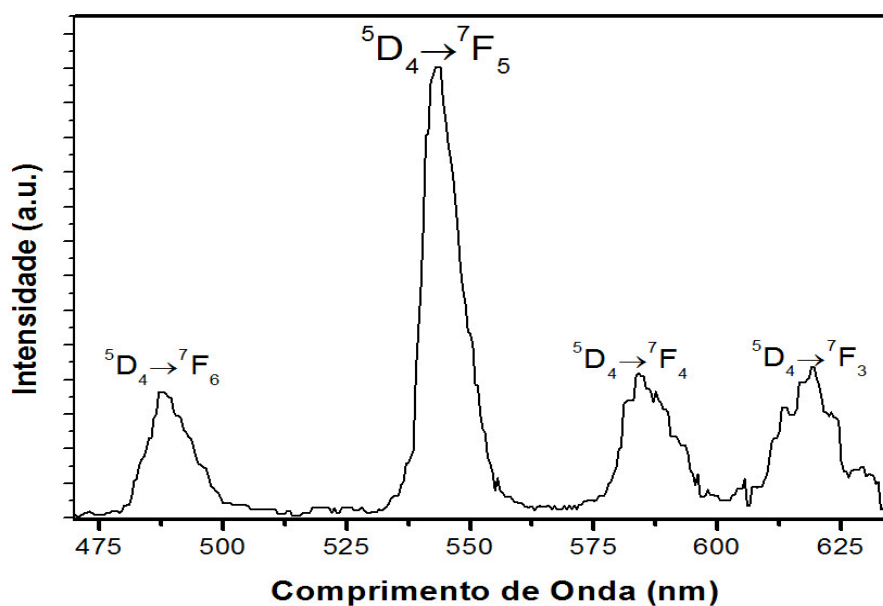


FIGURA 4.56: Espectro de emissão do composto Têrbio(4-(Nonyloxy)benzoic acid).

Em termos de emissão de radiação electromagnética, tanto o formato do espectro como as intensidades relativas das bandas de emissão relativas a estes dois compostos são diferentes. Contudo, é possível identificar com sucesso a presença das mesmas 4 transições electrónicas intra-orbitais da camada $4f$ características dos iões de Têrbio, como reportado na literatura [43–45, 51]. Mais uma vez, verifica-se que a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ é a de ocorrência mais provável e como resultado a emissão de fótons com $\lambda = 543 \text{ nm}$ é a predominante. De certa forma, a fraca absorção demonstrada pelo composto

parece estar relacionada com a emissão e o tempo de decaimento do processo radiativo global visto se verificar a mesma tendência para o composto Térbio(4-(Octyloxy)benzoic acid).

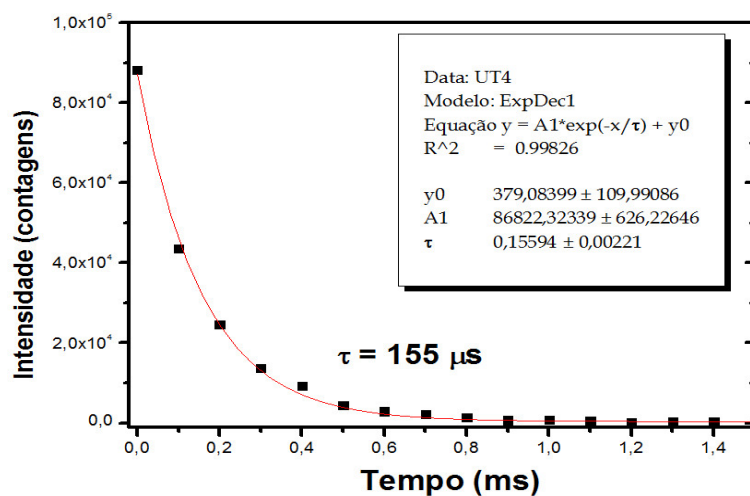


FIGURA 4.57: Gráfico do tempo de decaimento do processo radiativo global deste composto.

Observando a figura 4.57 comprova-se que o processo de decaimento do processo radiativo global deste composto também segue uma distribuição exponencial e como tal o ajuste aos dados teóricos pôde de ser efectuado com a mesma equação. A partir desse ajuste, foi possível retirar o valor do tempo de decaimento deste processo, que tem uma duração de $155 \mu\text{s}$, e concluir que o processo radiativo responsável pela emissão é o fosforescente. Este valor é inferior ao valor médio obtido para os seus homólogos e relativamente baixo quando comparado com os reportados na literatura [43–45].

4.11 *Poly*[μ_2 -aqua- μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]-potassium]

Este composto foi obtido a partir de um cristal recolhido da mesma amostra que o composto da secção 4.5. Apesar de não se ter formado o composto previsto, formou-se um novo composto com interesse estrutural. Como se pode testificar através da figura 4.58, este novo composto estruturou-se de forma polimérica de acordo com um sistema cristalográfico Monoclínico $C2/c$. A célula unitária assimétrica é constituída por um anião 1,4-chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionate, dois iões de potássio e uma molécula de água [1].

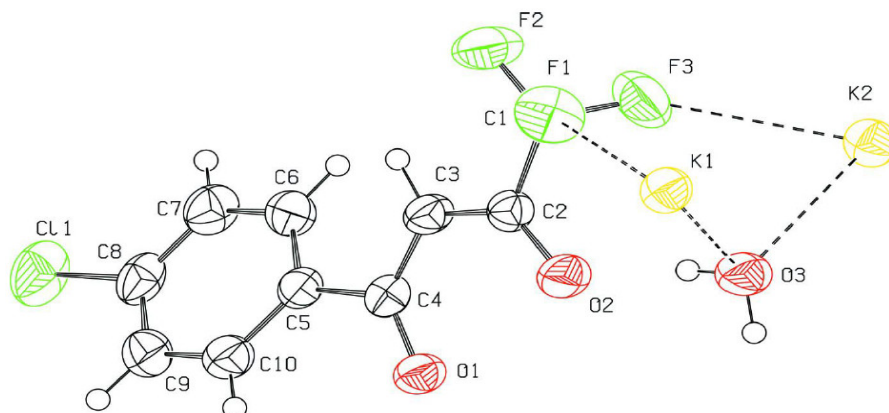


FIGURA 4.58: Estrutura molecular do polímero *Poly[μ_2 -aqua- μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]-potassium]* [1].

Em termos estruturais, ambos os átomos de potássio estão situados no centro de cubos distorcidos formados por dois átomos de flúor e seis átomos de oxigénio. A distância entre átomos de potássio presentes na mesma célula unitária é de 3.6379(11) Å enquanto para iões de potássio de células unitárias seguinte é de 4.4360(11) Å. A ponte entre estes iões é efectuada através de duas moléculas de água e dois grupos CF_3 bis-monodentados pertencentes à molécula de *1,4-chlorophenyl-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionate*. Em termos de empacotamento, estes iões estão dispostos ao longo de cadeias segundo a direcção do eixo do y , mas as ligações de coordenação acabam formando camadas paralelas ao plano xOy [1]. Este material não apresentou propriedades ópticas.

A restante informação, relativa à síntese, refinamento e estrutura molecular deste composto encontra-se compilada no artigo publicado por *Martins et al.* entitulado *Poly[μ_2 -aqua- μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]-potassium]* [1].

4.12 *Bis(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) Methanol Solvate*

O material resultante da evaporação da solução final do processo de síntese descrito na secção 4.5.1 deu origem a mais um novo composto de interesse de divulgação científica. Este novo composto é, na realidade, uma nova forma de empacotamento da *Bathophenanthroline* com a presença de uma molécula de metanol (figura 4.59).

Este composto estruturou-se de forma monomérica de acordo com um sistema cristalográfico triclinico $P-1$. A célula unitária assimétrica é constituída por duas moléculas de *4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline*, nome sistemático para a *Bathophenanthroline*, e

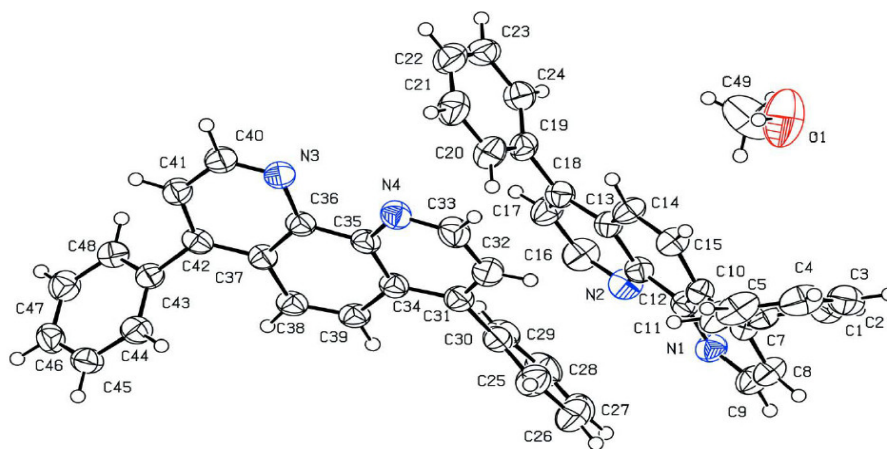


FIGURA 4.59: Estrutura molecular do composto *Bis(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) Methanol Solvate* [2].

uma de metanol. Em termos estruturais, o metanol estabelece uma ligação com ambos os átomos de azoto da *Bathophenanthroline* através de uma ligação de hidrogénio bifrucada O-H... (N,N).

A restante informação, relativa à síntese, refinamento e estrutura molecular deste composto encontra-se compilada no artigo publicado por *Martins et al.* entitulado entitulado *Bis(4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline) Methanol Solvate*.

Capítulo 5

Conclusão e Trabalho Futuro

Este Projecto de Mestrado tinha como objectivo principal sintetizar novos compostos de coordenação orgânicos com Lantanídeos, visando única e exclusivamente a emissão de radiação electromagnética na região do visível a partir dos mesmos. Para tal, foi necessário sensibilizar o Lantanídeo da forma correcta, escolhendo os ligandos mais propícios à materialização deste cenário.

Inicialmente, começou-se por tentar coordenar os três Lantanídeos com beta-dicetonatos e fenantrolinas, tendo apenas os compostos de coordenação com Európio demonstrado uma boa sensibilização do Lantanídeo, que se traduziu na observação de fotoluminescência para três novos compostos. Na face oposta da moeda, pôde-se constatar que esta conformação molecular não era propícia à observação de fotoluminescência para os compostos de coordenação de Térbio e Túlio. Como tal, tentou-se coordená-los com ácidos carboxílicos visto existirem alguns exemplos de sucesso na literatura. Como resultado, obtiveram-se seis misturas capazes de emitir luz verde, contudo, duas delas não foram aqui discutidas por não ter havido a formação do material em tempo útil para a sua caracterização. Os ácidos utilizados nestas sínteses foram o isoftálico, nicotínico e o *4-Pentylbenzoic acid*. Relativamente ao Túlio, não foi possível obter nenhum composto que apresentasse fotoluminescência.

Após conseguir obter uma conformação molecular propícia à emissão de luz por parte de 10 novos compostos nas regiões do verde e vermelho do espectro electromagnético, passou-se a uma fase suplementar do Projecto de Mestrado, a de fabrico dos protótipos *OLED*. Como resultado, foram fabricados 11 *OLEDs* utilizando três estruturas diferentes a partir dos quatro compostos mais promissores. Duas das estruturas utilizadas no fabrico de *OLEDs* provaram ser ineficazes em termos de *EL*. Contudo,

os esforços realizados para contornar as falhas estruturais destas estruturas resultou na concepção de uma nova terceira estrutura que permitiu a observação de *EL*.

Tendo tudo isto em conta, é possível afirmar que foi possível sintetizar um composto, caracterizá-lo em termos estruturais, espectroscópicos e magnéticos, utilizá-lo numa camada emissora de um *OLED* e por fim caracterizar esse dispositivo em termos eléctricos e electro-ópticos. Os materiais estudados que se revelaram mais promissores para o fabrico de *OLEDs* são os apresentados nas secções 4.1, 4.5, 4.6 e 4.8. Por outro lado, os menos promissores foram os apresentados nas secções 4.9 e 4.10.

Tendo em conta que a investigação científica está sempre em constante metamorfose e evolução, apresentam-se algumas sugestões relativas à continuação do trabalho desenvolvido ao longo deste Projecto de Mestrado. Em termos de trabalho futuro na síntese e caracterização de estruturas, a primeira medida seria tentar obter a estrutura molecular de todos os compostos estudados durante este Projecto de Mestrado e caracterizá-los utilizando todas as técnicas descritas. Em seguida, seria efectuar uma nova série de sínteses para tentar obter uma conformação propícia à observação de fotoluminescência por parte de um composto de coordenação de Túlio. Em termos de trabalho futuro no fabrico de *OLEDs*, a primeira medida seria continuar a fabricar novos *OLEDs* com os compostos apresentados nesta Tese de Mestrado até estarem o mais otimizados possível e aí comparar os seus principais parâmetros eléctricos e electro-ópticos com os dos *OLEDs* comerciais. A segunda medida seria fabricar protótipos *OLED* com compostos de coordenação de Túlio e, novamente, otimizá-los ao máximo. A terceira e última medida seria fabricar um *WOLED* com arquitectura *AMOLED* sobre um substrato flexível, utilizando os três compostos de coordenação mais eficientes com emissão de luz nas regiões do verde, vermelho e azul da região do visível do espectro electromagnético. Este *WOLED* poderia ser fabricado utilizando técnicas de fabrico industriais, de forma a avaliar a sua viabilidade para produção em massa.

Por fim, gostaria de salientar que o conhecimento adquirido durante este Projecto de Mestrado foi muito superior ao inicialmente esperado e certamente congruente com o contexto interdisciplinar de um Mestrado em Engenharia Física. Conhecimento este, que variou desde aprender a utilizar equipamentos experimentais complexos e específicos de diferentes áreas da Física, Engenharia e Química, até à compreensão dos princípios de funcionamento e técnicas por detrás dos mesmos. Todavia, o ponto mais alto deste Projecto de Mestrado foi a possibilidade de materializar todo o esforço de investigação e

desenvolvimento realizados na área da física dos materiais, em uma aplicação prática de grande interesse comercial na área da optoelectrónica.

Apêndice A

Neste apêndice são apresentadas as correcções eléctricas experimentais efectuadas às curvas $I-V$ dos díodos emissores de luz orgânicos e a sua conversão em curvas $J-V$. Todos os *OLEDs* fabricados possuem um contacto de prata conectado ao ânodo do *OLED* e 4 díodos emissores de luz completamente independentes e isolados electricamente uns dos outros (figura A.1-b).

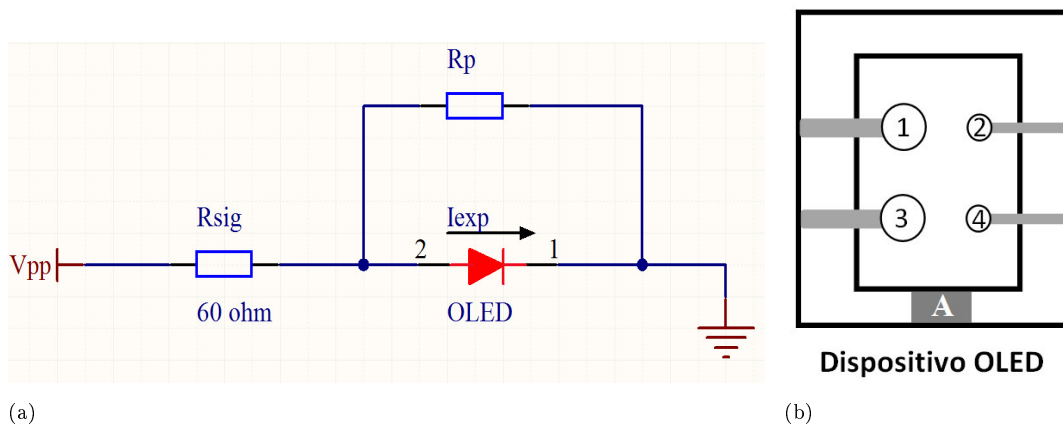


FIGURA A.1: a) Circuito de polarização utilizado para obter as curvas $I-V$ dos *OLEDs*
b) Estrutura física dos *OLEDs* fabricados.

Para obter a curva $I-V$ experimental utilizou-se o circuito de polarização apresentado na figura A.1-a) alimentado por um gerador de pulsos *SMU Agilent 41501B*. Este gerador possui uma resistência interna intrínseca R_{sig} de aproximadamente a 60Ω .

Para começar a caracterização eléctrica de um *OLED* ligou-se o terminal positivo gerador ao contacto do ânodo e o terminal negativo do gerador ao contacto de um diodo emissor de luz. Desta forma, estabeleceu-se uma diferença de potencial aos terminais do diodo (V_{pp}) dando origem a um movimento orientado de cargas no sentido cátodo-ânodo. No entanto, esta tensão V_{pp} não é a verdadeira tensão sentida pelo diodo porque existe uma pequena queda de potencial entre o gerador e o diodo associada à resistência interna do gerador. Logo, a primeira correcção a ser efectuada é dada pela equação A.1 e visa

subtrair a queda de potencial na resistência interna do gerador à tensão de polarização seleccionada no gerador. Desta forma, determina-se a verdadeira diferença de potencial aos terminais do díodo, Vd_{exp} .

$$Vd_{exp} = V_{pp} - I_{exp} \times R_{sig} \quad (A.1)$$

Em seguida, é necessário calcular a densidade de corrente que atravessa a área activa do díodo através da equação A.2. Para os díodos 1 e 3 o raio da área activa é 0.15 *cm* enquanto para os díodos 2 e 4 é 0.075 *cm*.

$$J_{exp} = I_{exp} \times \left(\frac{1}{\pi r^2} \right) \quad (A.2)$$

onde I_{exp} é a corrente que atravessa o díodo, J_{exp} a densidade de corrente que atravessa o díodo e r o raio da área activa.

Em seguida, traça-se o gráfico da equação A.3 com o intuito de determinar o valor da resistência parasita sentida pelo díodo emissor de luz. em seguida, selecciona-se a parte linear inicial da mesma e obtém-se o valor do declive. Este valor do declive corresponde ao valor das resistências parasitas do *OLED*.

$$J_{corr} = J_{exp} + \left(\frac{Vd_{exp}}{R_p} \right) \quad (A.3)$$

Através da mesma equação obtém-se também os valores da densidade de corrente corrigida (J_{corr}) em mA/cm² e traça-se o gráfico desta densidade de corrente em função da diferença de potencial aos terminais do díodo Vd_{exp} .

As correcções eléctricas foram realizadas com a assistência do *Microsoft Excel 2007* enquanto as curvas *J-V* foram traçadas com a assistência do *OriginPro 8*.

Apêndice B

Código utilizado para fazer a o ajuste não-linear dos dados experimentais do composto apresentado no subcapítulo 4.1 em linguagem *Python* recorrendo ao algoritmo de *Fletcher-Reeves*.

```
import sys, argparse
from math import *
def f(a,n):
    assert len(a)==n
    return sum((1-
def dot_product(a,b):
    #Calculate the dot product between vectors
    #a and b
    assert len(a)==len(b)
    return sum(a[j]*b[j] for j in range(len(a)))
def grad(f,x,s):
    #Calculates the gradient of the funcion
    #in point x in a grid of spacing s
    m = len(x)
    grad = []
    for i in xrange(0,m):
        sm = [0]*m
        sm[i] = s[i]
        grad.append( (f(map(lambda j: x[j]-2.0*sm[j],range(m)))\
            -8*f(map(lambda j: x[j]-sm[j],range(m)))\
            +8*f(map(lambda j: x[j]+sm[j],range(m)))\
            -f(map(lambda j: x[j]+2.0*sm[j],range(m))))/(12*s[i]) )
    return grad
def linemin(nmax,f,xi,vi,s,tol,step=0.1):
    #Minimizes the function on the vi directions
    st = step
    m = len(xi)
    n = 0
    while True:
        if n>nmax:
            return 'Max n exceeded'
        xold = map(lambda j: xi[j]+n*step*vi[j],range(m))
```

```

gold = grad(f,xold,s)
xnew = map(lambda j: xi[j]+(n+1)*step*vi[j],range(m))
gnew = grad(f,xnew,s)
if abs(dot_product(vi,gnew)) < tol:
    return xnew
if dot_product(vi,gnew)*dot_product(vi,gold)<0:
    break
n+=1
a = st*(n+1)
b = st*n
while True:
    c = (a+b)*0.5
    xmed = map(lambda j: xi[j]+c*vi[j],range(m))
    gmed = grad(f,xmed,s)
    if dot_product(vi,gmed)*dot_product(vi,gold) < 0:
        xnew = xmed
        gnew = gmed
        a = c
    if dot_product(vi,gnew)*dot_product(vi,gmed) < 0:
        xold = xmed
        gold = gmed
        b = c
    if abs(dot_product(vi,gmed)) < tol or abs(a-b) < tol:
        return xmed
if __name__=="__main__":
x0 = [3.0,2.01]
s = [1e-3,1e-3]
f0 = f(x0)
m = len(x0)
g0 = map(lambda j: -1*grad(f,x0,s)[j], range(m))
h0 = g0
#Tolerance for finding minimum along direction
tol1 = 1e-16
#Tolerance for finding minimum
tol2 = 1e-16
nmax = 1000
while True:
    x1 = linemin(nmax,f,x0,h0,s,tol1)
    g1 = map(lambda j: -1*grad(f,x1,s)[j], range(m))
    gamma = dot_product(g1,g1)/dot_product(g0,g0)
    h1 = map(lambda j: g1[j]+gamma*h0[j], range(m))
    if abs(dot_product(g1,g1)) < tol2:
        print x1
        print f(x1)
        break
    h0 = h1
    x0 = x1

```

Apêndice C

Os ácidos carboxílicos são ácidos orgânicos definidos pela presença de um ou mais grupos carboxilo (figura C.1-a)). No estado sólido, estes ácidos estruturam-se de forma dimérica estabelecendo pontes de hidrogénio $O \cdots H$ entre monómeros. Quando dissolvidos, estas ligações de coordenação $O \cdots H$ quebram-se, dando origem a uma conformação monomérica. Assim sendo, os ácidos carboxílicos já estão em condições de estabelecerem ligações de coordenação monodentadas $R-C=O \cdots X$ com outros elementos.

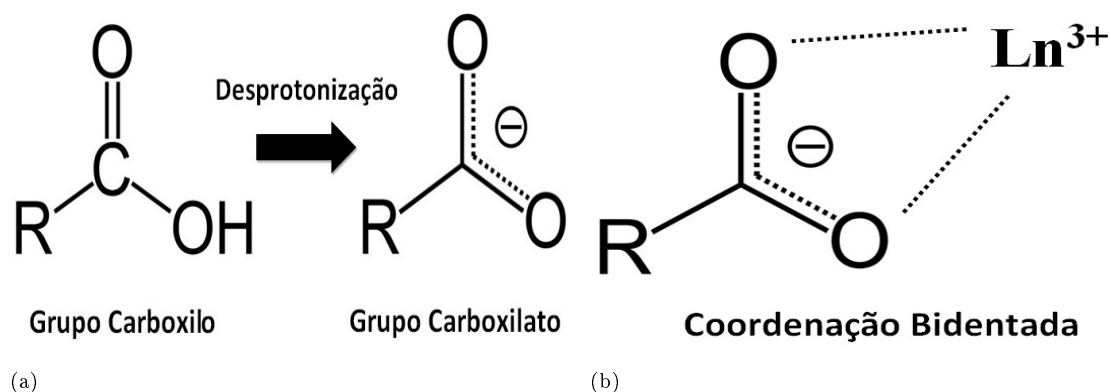


FIGURA C.1: a) Processo de desprotonação de um ácido carboxílico com apenas um grupo carboxilo; b) Coordenação bidentada de um grupo carboxilato com um Lantânídeo

Nos processos de síntese onde foram utilizados ácidos carboxílicos (secções 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10) o objectivo era coordená-los com um Lantânídeo segundo uma estrutura oligomérica ou polimérica. Era também pretendido que houvesse desprotonação dos grupos carboxilo (figura C.1-a)) para que os ácidos pudessem estabelecer ligações de coordenação bidentadas com o Lantânídeo (figura C.1-b)). Contudo, quando um grupo carboxilo é desprotonado, ocorre um rearranjo electrónico nesta região, transformando-o num grupo carboxilato (figura C.1-a)). Este rearranjo electrónico tem repercussões no espectro de infravermelho do composto de coordenação final. Em vez de aparecerem as bandas de

absorção características dos grupos carboxilo, aparecem as bandas características dos grupos carboxilatos.

Ao analisar os espectros de infravermelho dos compostos finais das secções 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 foi possível confirmar a presença das bandas de absorção dos grupos carboxilatos em detrimento das dos grupos carboxilo. Desta forma, concluiu-se que as ligações de coordenação efectuadas entre os ácidos carboxílicos e o Lantanídeo foram do tipo bidentadas ou monodentadas $R-C-O \cdots Ln$, visto não ser possível diferenciar as duas pelo espectro de infravermelho.

Apêndice D

Neste anexo são apresentados todos os *posters* apresentados nos congressos nacionais e internacionais mencionados na Introdução.

New Er(III) complexes for near-infrared OLEDs

João Marins¹, Miguel Miranda¹, Manuela Ramos Silva¹, Fabio Martin-Ramos², Jesus Martín-Delgado²
¹ICOR, Faculty of Sciences, University of Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal
²ICM, University of Valencia, Burjassot 46100, Spain

Introduction

OLEDs or Organic Light Emitting Diodes, with emission in the visible region of the electromagnetic spectrum, are currently being used on displays for thin electronic devices such as mobile and mobile phone screens, computer monitors, digital camera displays, etc. OLEDs with emission in the near-infrared region of the electromagnetic spectrum have potential applications in optical communications, night vision readable displays, laser technology, information processing, etc. Such structures presented here have potential in optical communications, more precisely as signal amplifiers for laser pulses that travel within optical fibers. They can also be used in the manufacturing of NIR-OLEDs for use in green-houses to stimulate and influence the growth of plants. The emission spectrum of the lanthanide ions, characterized by very sharp optical emissions fairly insensitive to the ion environment, is a mission made to be realized via an emission transition because its $f-f$ transitions are forbidden and absorptions are very weak.

Other organic ligands can be selected to provide enough coordination sites to affect the lanthanide ions.

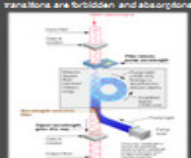
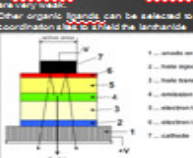



Figure 1: Schematic of an OLED device.
 Figure 2: Principle layer structure of an OLED.

Luminescence

The photoluminescence spectra of the two studied complexes representing the expected emission at 820 nm for the ${}^2P_{1/2}$ to ${}^4F_{9/2}$ transition can be observed in the images below. Both emission spectra corrected for the different source intensities at 820 and 822 nm, show that upon excitation at 822 nm the photoluminescence intensity is half on the first ramp and a third on the second, meaning gain upon excitation at 820 nm.

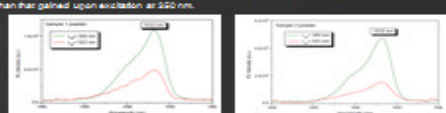


Figure 6: Plot of the emission of 200 nm and 822 nm on the photoluminescence intensity of the complexes.

Crystal Structure

Both compounds studied have the general $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ (N,N-donor) formula and similar characteristics in the type of structure. DMSO is bidentric coordinated in a distorted square-planar geometry. In the coordination sphere there are two nitrogen atoms from an aprotic neutral molecule and six oxygen atoms from three DMSO molecules, each bound in a bidentric fashion. We have obtained similar values for the bond lengths and bond angles between the two and the DMSO ligand in both structures, as it can be seen in the tables below.

[Er(L)2(DMSO)2] (1) (Er-L)			[Er(L)2(DMSO)2] (2) (Er-L)		
Er-L1	2.282	Er-L2	Er-L1	2.282	Er-L2
Er-L3	2.282	Er-L4	Er-L3	2.282	Er-L4
Er-L5	2.282	Er-L6	Er-L5	2.282	Er-L6
Er-L7	2.282	Er-L8	Er-L7	2.282	Er-L8
Er-L9	2.282	Er-L10	Er-L9	2.282	Er-L10
Er-L11	2.282	Er-L12	Er-L11	2.282	Er-L12
Er-L13	2.282	Er-L14	Er-L13	2.282	Er-L14
Er-L15	2.282	Er-L16	Er-L15	2.282	Er-L16
Er-L17	2.282	Er-L18	Er-L17	2.282	Er-L18
Er-L19	2.282	Er-L20	Er-L19	2.282	Er-L20
Er-L21	2.282	Er-L22	Er-L21	2.282	Er-L22
Er-L23	2.282	Er-L24	Er-L23	2.282	Er-L24
Er-L25	2.282	Er-L26	Er-L25	2.282	Er-L26
Er-L27	2.282	Er-L28	Er-L27	2.282	Er-L28
Er-L29	2.282	Er-L30	Er-L29	2.282	Er-L30
Er-L31	2.282	Er-L32	Er-L31	2.282	Er-L32
Er-L33	2.282	Er-L34	Er-L33	2.282	Er-L34
Er-L35	2.282	Er-L36	Er-L35	2.282	Er-L36
Er-L37	2.282	Er-L38	Er-L37	2.282	Er-L38
Er-L39	2.282	Er-L40	Er-L39	2.282	Er-L40
Er-L41	2.282	Er-L42	Er-L41	2.282	Er-L42
Er-L43	2.282	Er-L44	Er-L43	2.282	Er-L44
Er-L45	2.282	Er-L46	Er-L45	2.282	Er-L46
Er-L47	2.282	Er-L48	Er-L47	2.282	Er-L48
Er-L49	2.282	Er-L50	Er-L49	2.282	Er-L50
Er-L51	2.282	Er-L52	Er-L51	2.282	Er-L52
Er-L53	2.282	Er-L54	Er-L53	2.282	Er-L54
Er-L55	2.282	Er-L56	Er-L55	2.282	Er-L56
Er-L57	2.282	Er-L58	Er-L57	2.282	Er-L58
Er-L59	2.282	Er-L60	Er-L59	2.282	Er-L60
Er-L61	2.282	Er-L62	Er-L61	2.282	Er-L62
Er-L63	2.282	Er-L64	Er-L63	2.282	Er-L64
Er-L65	2.282	Er-L66	Er-L65	2.282	Er-L66
Er-L67	2.282	Er-L68	Er-L67	2.282	Er-L68
Er-L69	2.282	Er-L70	Er-L69	2.282	Er-L70
Er-L71	2.282	Er-L72	Er-L71	2.282	Er-L72
Er-L73	2.282	Er-L74	Er-L73	2.282	Er-L74
Er-L75	2.282	Er-L76	Er-L75	2.282	Er-L76
Er-L77	2.282	Er-L78	Er-L77	2.282	Er-L78
Er-L79	2.282	Er-L80	Er-L79	2.282	Er-L80
Er-L81	2.282	Er-L82	Er-L81	2.282	Er-L82
Er-L83	2.282	Er-L84	Er-L83	2.282	Er-L84
Er-L85	2.282	Er-L86	Er-L85	2.282	Er-L86
Er-L87	2.282	Er-L88	Er-L87	2.282	Er-L88
Er-L89	2.282	Er-L90	Er-L89	2.282	Er-L90
Er-L91	2.282	Er-L92	Er-L91	2.282	Er-L92
Er-L93	2.282	Er-L94	Er-L93	2.282	Er-L94
Er-L95	2.282	Er-L96	Er-L95	2.282	Er-L96
Er-L97	2.282	Er-L98	Er-L97	2.282	Er-L98
Er-L99	2.282	Er-L100	Er-L99	2.282	Er-L100




Figure 20: Molecular geometry of the Er(L)2(DMSO)2 complex. The figure shows the coordination environment of the lanthanide ion, with two nitrogen atoms from the ligand and six oxygen atoms from three DMSO molecules coordinated in a distorted square-planar geometry.

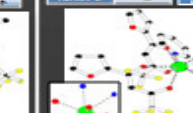


Figure 21: Molecular geometry of the Er(L)2(DMSO)2 complex. The figure shows the coordination environment of the lanthanide ion, with two nitrogen atoms from the ligand and six oxygen atoms from three DMSO molecules coordinated in a distorted square-planar geometry.

Powder Diffraction

Both compounds were studied by X-ray powder diffraction and the obtained $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ was compared with that obtained by simulation from the single crystal data. The $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ used is equipped with a 1D curved position sensitive detector and works with a Debye-Scherrer geometry. The simulated and experimental patterns coincide perfectly, showing that the solid obtained in the synthesis is a unique crystalline phase.

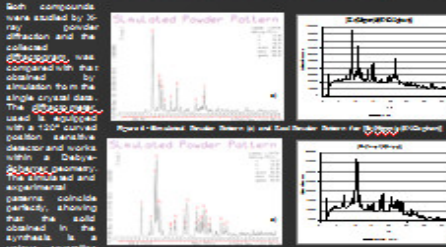


Figure 7: Powder Powder Pattern (a) and Powder Pattern (b) for $[Er(L)_2(DMSO)_2]$.

Crystal Structure

The above figure shows the $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ complex without the hydrogen atoms, for clarity reasons. In the inset, the coordination environment of the lanthanide is shown. This complex presents heavy disorder in the organic ligand that surrounds the lanthanide, especially of the nitrogen atoms of the ligand, which act as the main donor for the molecule. Two positions of the disorder of the nitro group over four positions. In the figure below, a portion of the packing diagram is shown.

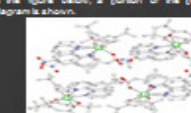


Figure 14: Packing diagram of the $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ complex.




Figure 15: Packing diagram of the $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ complex.

Infrared Properties

Infrared spectra of the complexes in the 800 to 575 cm^{-1} region exhibit the absorption bands characteristic of N,N-donor molecules. In complexes containing $[Er(L)_2(DMSO)_2]$ as the N,N-donor ligand, these bands are observed in 646, 745 and 760 cm^{-1} and in complexes with 2NVOrganophosphorus these bands are observed in 646, 737, 752 and 855 cm^{-1} . The strong absorption bands from 1141 to 1115 cm^{-1} were assigned to C-P stretching modes. The bands assigned to ring stretching modes (C-N, C-O, C-C symmetry) and ring "breathing" modes are observed in the range 1260-1221 cm^{-1} and 1020-1015 cm^{-1} , respectively.

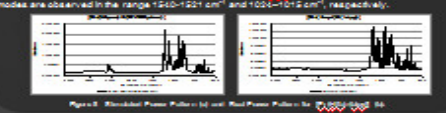


Figure 8: Powder Powder Pattern (a) and Powder Pattern (b) for $[Er(L)_2(DMSO)_2]$.

References

[1] - [Chen, Y., et al., 2010](#), *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 10000-10000.

[2] - [M. J. C. Martins, et al., 2011](#), *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 10000-10000.

[3] - [M. J. C. Martins, et al., 2012](#), *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 10000-10000.

[4] - [M. J. C. Martins, et al., 2013](#), *Journal of Materials Chemistry*, **23**, 10000-10000.

[5] - [M. J. C. Martins, et al., 2014](#), *Journal of Materials Chemistry*, **24**, 10000-10000.

[6] - [M. J. C. Martins, et al., 2015](#), *Journal of Materials Chemistry*, **25**, 10000-10000.

[7] - [M. J. C. Martins, et al., 2016](#), *Journal of Materials Chemistry*, **26**, 10000-10000.

[8] - [M. J. C. Martins, et al., 2017](#), *Journal of Materials Chemistry*, **27**, 10000-10000.

[9] - [M. J. C. Martins, et al., 2018](#), *Journal of Materials Chemistry*, **28**, 10000-10000.

[10] - [M. J. C. Martins, et al., 2019](#), *Journal of Materials Chemistry*, **29**, 10000-10000.

[11] - [M. J. C. Martins, et al., 2020](#), *Journal of Materials Chemistry*, **30**, 10000-10000.

[12] - [M. J. C. Martins, et al., 2021](#), *Journal of Materials Chemistry*, **31**, 10000-10000.

[13] - [M. J. C. Martins, et al., 2022](#), *Journal of Materials Chemistry*, **32**, 10000-10000.

[14] - [M. J. C. Martins, et al., 2023](#), *Journal of Materials Chemistry*, **33**, 10000-10000.

[15] - [M. J. C. Martins, et al., 2024](#), *Journal of Materials Chemistry*, **34**, 10000-10000.

Acknowledgements

This work was supported by the Fundo Regional de Desenvolvimento Regional - FDR - through project FDR/2024/011 - [FDR/2024/011](#).




FIGURA D.1: *New Er(III) complexes for near-infrared OLEDs.*

147

Characterization of new europium complexes to be used as emissive layers in OLED

João Martins¹, Manuela Ramos Silva¹, Jesú Martin-Gil², José António Paixão¹

¹CEMOPAR, ²CEMOPAR, ³University of Coimbra, P-3004-516 Coimbra, Portugal
 P-1050, ⁴Universidade do Algarve, Faro, Portugal
 P-8005, ⁵Universidade do Algarve, Faro, Portugal

Introduction

OLEDs, Organic Light Emitting Diodes are devices capable of emitting electromagnetic radiation in the visible and infrared regions of the electromagnetic spectrum. Presently, these devices are mainly being built into electronic devices such as televisions, cell phones, laptop computers and digital cameras to function as displays with the purpose of improving image resolution and quality, energetic efficiency, design and eliminate some structural weaknesses. Furthermore, these devices are also being considered for different commercial applications like artificial lighting, digital advertisement billboards and even to digital watches.

In terms of structure there are two families of OLED devices: the Small Molecule OLED (SMOLED) and the Polymer OLED (POLED). As the name indicates, SMOLED are devices in which the emissive layer is comprised by a molecule with only one or a few rings while the POLED emissive layer is comprised by a polymer molecule with hundreds or thousands of rings.

A traditional OLED device has comparatively two electrodes and at least one layer capable of emitting light. The kind of structure is the simplest and it is generally used for prototypes since deposition costs increase significantly with each layer. It can also be used in actual commercial devices that have an inexorably versatile material in the only layer (featuring all the characteristics of every layer shown in figure 1). In commercial applications, the most common devices are the three and five layers OLED devices. Three layer SMOLED have two transport layers, one in contact with the cathode and another with the anode, and an emissive layer in the middle whereas the other has two additional layers as depicted in figure 1. The three layered SMOLED are cheaper than the five layered ones but often do not have a photoluminescence quantum yield as high as the five layered one. Such is true because the electron-hole recombination rate is lower in the three layer SMOLED due to the lack of injection layers. In addition, a SMOLED with five layers provides the manufacturer with a wider range of materials that can be used in each layer because none of the layers has to have two functions.

Figure 1: Multi-layer OLED structure (as an OLED).

The other two complexes formed dimers instead of monomers and the Europium atoms were coordinated by means of a methanol bridge in one case and a potassium/1,4-dioxane bridge in the other. Some relevant parameters regarding the complex structures are presented below.

a) Tetra(1,14-Chlorophenyl-4,4'-difluoro-2-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Europium II

Atom	Occupancy	Bond Length (Å)	Bond Angle (°)
Eu1	0.5000	2.327(2)	109.8(1)
Eu2	0.5000	2.327(2)	109.8(1)
N1	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
N2	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
O1	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
O2	0.5000	2.281(3)	109.8(1)

Figure 2: Molecular structure of complex a) showing the europium ion coordinated to two methanol molecules and two phenanthroline ligands.

b) Tetra(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-Europium II di(1,4-dioxane) di-potassium

Atom	Occupancy	Bond Length (Å)	Bond Angle (°)
Eu1	0.5000	2.327(2)	109.8(1)
Eu2	0.5000	2.327(2)	109.8(1)
N1	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
N2	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
O1	0.5000	2.281(3)	109.8(1)
O2	0.5000	2.281(3)	109.8(1)

Figure 3: Molecular structure of complex b) showing the europium ion coordinated to two 1,4-dioxane molecules and two phenanthroline ligands.

c) Tri(1,14-Chlorophenyl-4,4'-difluoro-2-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10-phenanthroline) Europium II

Atom	Occupancy	Bond Length (Å)	Bond Angle (°)
Eu1	1.0000	2.327(2)	109.8(1)
N1	1.0000	2.281(3)	109.8(1)
N2	1.0000	2.281(3)	109.8(1)
O1	1.0000	2.281(3)	109.8(1)
O2	1.0000	2.281(3)	109.8(1)

Figure 4: One of the two independent molecules in the asymmetric unit of complex c) showing the europium ion coordinated to one phenanthroline ligand and three phenanthroline ligands.

Synthesis

All the synthesis were made in collaboration with Dr. Jesú Martín Gil at Valladolid University according to the process described below. All reagents used in these synthesis processes are also outlined below. It is also important to note the despite the synthesis were made in the same conditions the crystal chosen from batch c) for further characterization was highly reactive to environmental changes (formed at 6°C and harvested from the bottom of the recipient) and as a result it degraded while in the course of the x-ray diffraction data acquisition.

Reagents:

- > Ligand one - 1,14-Chlorophenyl-4,4'-difluoro-2-butanedione > Auxiliary base - Potassium Methoxide (KOtBu)
- > Ligand two - 1,3-Diphenyl-1,3-Propanedione > Antisense - 5-Chloro-1,10-phenanthroline
- > Lanthanide - Eu(NO₃)₃·6H₂O

Synthesis process for the first and second complexes - a) Tetra(1,14-Chlorophenyl-4,4'-difluoro-2-butanedionato) di(5-Chloro-1,10-phenanthroline) di-methanol di-Eu(II), b) Tetra(1,3-Diphenyl-1,3-Propanedionato) di(1,4-dioxane) di-potassium di-Eu(II) di(1,4-dioxane) di-Eu(II)

1st Step - 0.5 mmol of Eu(NO₃)₃·6H₂O was dissolved in 10 ml dimethylacetone.

2nd Step - 0.5 ml of Potassium Methoxide was added to the solution from the previous step with the intent of generating the Europium ion from the coordinated NO₃⁻ and H₂O molecules.

3rd Step - 1.5 mmol of the ligand was dissolved in 10 ml de methanol. Soon after, the solution was mixed with the one from the previous step and the resultant solution was transferred to a volumetric balloon which was then placed in the magnetic stirrer at 900 rpm and 70°C attached to a reflux system until the solution reached the boiling point.

4th Step - Immediately after the solution reach the boiling point it was placed in the freezer for a few minutes in order to increase the precipitation rate of the KOtBu and therefore make the decanting process easier and more effective.

5th Step - After most of the KOtBu had precipitated the solution was decanted and then filtered with the intent of removing any remaining traces of KOtBu still suspended in the solution.

6th Step - 0.5 mmol of the antenna was dissolved in methanol and this solution was added to the one from the previous step. The resulting solution was left on the magnetic stirrer at 900 rpm and 70°C attached to a reflux system for 2 hours. Then this solution was filtered one more time in order to remove any unwanted remains of KOtBu. After the complete evaporation of the solution, crystals were selected from the batch and studied by means of X-ray diffraction.

Comments on the third complex - c) Tri(1,14-Chlorophenyl-4,4'-difluoro-2-butanedionato) mono(5-Chloro-1,10-phenanthroline) Eu(II)

The material which resulted from the evaporation of the solution a) was redissolved in 20 ml methanol and it was placed on the magnetic stirrer at 900 rpm at room temperature. As a result of the evaporation of the solution a crystal was obtained and its characterization was made by means of X-ray diffraction.

Discussion

All complexes obtained present a strong bright red light emission when placed under an UV light source (λ = 254 nm). This photoluminescence phenomenon is verified because there is an energetic compatibility between the singlet/triplet levels of the ligands and the Europium 4f orbitals sub-levels. In complexes a) and c) the Europium ion coordinates with six oxygen and two nitrogen atoms. In both cases a larger coordination distance can be observed for the Eu-N bonds. Additionally, the two oxygen atoms from the methanol bridge in complex a) have shorter bonding distances than the other four. On the other hand the Europium ion from complex b) coordinates with eight oxygen atoms. In addition four of them also coordinate with potassium ions forming the dimer bridge, and also have larger bonding Eu-O distances than the others. The crystals obtained from batch c) showed a high degree of disorder. A reasonable crystal was chosen for data collection but during the time interval of the data collection (a few hours) it degraded. A structural model was obtained from the collected data but a large number of restraints had to be applied in order to successfully finish the refinement.

Structure

The aim of this project was to obtain crystals from the different batches (following a general molecular formula [Ln3-phenanthroline]2Donor·xH₂O). In this kind of structures the lanthanide ion only coordinates with eight nitrogen atoms according to a square anti-prismatic geometry. The lanthanide was intended to coordinate with two nitrogen (one antenna molecule) and six oxygen (three ligand molecules) atoms but this structure was only achieved in the third complex presented.

References

[1] - Chamorro-Rodríguez, et al., Fundamentos de la tecnología OLED, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2008.

[2] - Boshuizen, Organic light-emitting diodes with green, orange, yellow, red, blue, red-blue, blue-green and white emission, in: Handbook of Organic Photophysics and Photochemistry, Wiley-Interscience, Hoboken, 2007.

Acknowledgements

This work was supported by the Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional - QREN-Comunidade de Portugal (POSDR2007/2013) (POSDR2011) - Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) and FCT/COMPETE 2007.

FIGURA D.4: Characterization of new Europium complexes do be used as emissive layers in OLEDs

Bibliografia

- [1] João P. Martins, Cláudia C. Arranja, Abílio J. F. N. Sobral, and Manuela Ramos Silva. Poly[μ_2 -aqua- μ_4 -[1-(4-chlorophenyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dionato]potassium]. *Acta Crystallographica Section E*, 69(7):m422–m423, Jul 2013.
- [2] João P. Martins, Pablo Martín-Ramos, Abílio J. F. N. Sobral, and Manuela Ramos Silva. 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline methanol hemisolvate. *Acta Crystallographica Section E*, 69(7):o1018, Jul 2013.
- [3] J. Shinar. *Organic Light-Emitting Devices: A Survey*. Springer, 2004. ISBN 9780387953434.
- [4] B. Choudhury. *Organic Light Emitting Devices (OLEDs) and Structurally Integrated Photoluminescence Based Chemical and Biological Sensors Excited by OLEDs*. Iowa State University, 2005.
- [5] . URL <http://www.oled-lights.org/history-of-oled-lights/>.
- [6] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [7] J. Blochwitz. *Organic Light-emitting Diodes with Doped Charge Transport Layers*. PhD thesis, Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften Technische Universität Dresden, 2001.
- [8] . URL <http://negrielectronics.com/samsung-i9300-galaxy-s-iii-32gb-unlocked-marble-version.html#.UH2LRFHAE4Y>.
- [9] . URL <http://www.smashinglists.com/wp-content/uploads/2010/04/optimus-maximus.png>.
- [10] . URL <http://www.cameramu.com/wp-content/uploads/2012/08/Nikon-Coolpix-S800c-OLED-Screen-Display.jpg>.

- [11] Freudenrich Craig. How oleds work, March 2005. URL <http://electronics.howstuffworks.com/oled.htm>.
- [12] Oled: An emerging display technology, January 2007. URL <http://www.necdisplay.com/Documents/WhitePapers/OLED.pdf>.
- [13] Bcc Research, 2012. URL <http://www.necdisplay.com/Documents/WhitePapers/OLED.pdf>.
- [14] D. Armitage, I. Underwood, and S.T. Wu. *Introduction to microdisplays*. Wiley, 2006. ISBN 9780470852811.
- [15] J.H. Lee, D.N. Liu, and S.T. Wu. *Introduction to Flat Panel Displays*. Wiley Series in Display Technology. Wiley, 2008. ISBN 9780470721940.
- [16] A. Kitai. *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Ap. Wiley, 2011. ISBN 9781119975236.
- [17] N. Thejo Kalyani and S.J. Dhoble. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5): 2696 – 2723, 2012.
- [18] P.C. Posada. *Fundamentos de la tecnologia OLED*. Universidad de Valladolid, Departamento de Teoria de la Senal e Ingenieria Telematica, Departamento de Ingenieria Agricola y Forestal, 2008.
- [19] H. Antoniadis. Overview of oled display technology.
- [20] T. H. et al. Huang. Dipolar dibenzothiophene s,s-dioxide derivatives containing diarylamine: Materials for single-layer organic light-emitting devices. *Advanced Materials*, 18(5):602–606, 2006.
- [21] V. Timoshevskii, Youqi Ke, Hong Guo, and D. Gall. The influence of surface roughness on electrical conductance of thin cu films: An ab initio study. *Journal of Applied Physics*, 103(11):113705, 2008.
- [22] Luc Vanmaele. Conducting polymer materials for flexible opv applications: Orgacon pedot : Pss.

- [23] D.K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Wiley, 2006. ISBN 9780471749080.
- [24] E. Cantatore. *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*. Integrated circuits and systems. Springer, 2012. ISBN 9781461431602.
- [25] M. Kröger. *Device and Process Technology for Full-Color Active-Matrix OLED Displays*. Cuvillier Verlag, 2007. ISBN 9783867274210.
- [26] S-J Yeh, M-F Wu, C-T Chen, Y-H Song, Yun Chi, M-H Ho, S-F Hsu, and Chin H Chen. New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices. *Advanced Materials*, 17(3):285–289, 2005.
- [27] Simone Hofmann, Michael Thomschke, Björn Lüsse, and Karl Leo. Top-emitting organic light-emitting diodes. *Optics Express*, 19(106):A1250–A1264, 2011.
- [28] J. Singh. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. Wiley, 2006. ISBN 9780470021934.
- [29] R.R. Hainich and O. Bimber. *Displays: Fundamentals and Applications*. An A K Peters book. Taylor & Francis Group, 2011. ISBN 9781568814391.
- [30] V.W.W. Yam. *WOLEDs and Organic Photovoltaics: Recent Advances and Applications*. Green energy and technology. Springer Berlin Heidelberg, 2010. ISBN 9783642149351.
- [31] L.A. Yannuzzi. *The Retinal Atlas*. Elsevier Health Sciences, 2010. ISBN 9781455709861.
- [32] R.W. Chabay and B.A. Sherwood. *Matter and Interactions*. Wiley, 2011. ISBN 9780470503478.
- [33] A.S. Sedra and K.C. Smith. *Microelectronic Circuits*. The Oxford series in electrical and computer engineering. Oxford University Press, 2004. ISBN 9780195142518.
- [34] P. Freitag, Al. A. Zakhidov, B. Luessem, A. A. Zakhidov, and K. Leo. Lambertian white top-emitting organic light emitting device with carbon nanotube cathode. *Journal of Applied Physics*, 112(11):114505, 2012.

- [35] Mauro Furno, Thomas C. Rosenow, Malte C. Gather, Björn Lüssem, and Karl Leo. Analysis of the external and internal quantum efficiency of multi-emitter, white organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 101(14):143304, 2012.
- [36] M.E. Piñeiro M. António M. d'A. Rocha Gonçalves, da Silva Serra. *Espetroscopias vibracional e electrónica*. Imprensa da Universidade de Coimbra, 2005. ISBN 9789728704315.
- [37] P. Hanninen and H. Harma. *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer Series on Fluorescence, Methods and Applications. Springer, 2011. ISBN 9783642210235.
- [38] R. Beatty. *The Lanthanides*. Elements (Marshall Cavendish Benchmark). Marshall Cavendish Benchmark, 2007. ISBN 9780761426875.
- [39] A.K. Hagan and T. Zuchner. Lanthanide-based time-resolved luminescence immunoassays. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 400(9):2847–2864, 2011.
- [40] R. Chang. *Química*. McGrawHill, 8ª Edição, 2005. ISBN 9788448145279.
- [41] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Series. Wiley, 2008. ISBN 9783527618163.
- [42] S. Biju, D. B. Ambili Raj, M. L. P. Reddy, and B. M. Kariuki. Synthesis, crystal structure, and luminescent properties of novel eu(iii) heterocyclic beta-diketonate complexes with bidentate nitrogen donors. *Inorganic Chemistry*, 45(26):10651–10660, 2006. PMID: 17173420.
- [43] Wentong Chen and Shunichi Fukuzumi. Ligand-dependent ultrasonic-assistant self-assemblies and photophysical properties of lanthanide nicotinic/isonicotinic complexes. *Inorganic chemistry*, 48(8):3800–3807, 2009.
- [44] Sergey Shuvaev, Oxana Kotova, Valentina Utochnikova, Andrey Vaschenko, Lada Puntus, Vladimir Baulin, Natalia Kuzmina, and Aslan Tzivadze. Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands. *Inorganic Chemistry Communications*, 20(0):73 – 76, 2012.
- [45] Corneliu Sergiu Stan, Ioan Rosca, Daniel Sutiman, and Marius Sebastian Secula. Highly luminescent europium and terbium complexes based on succinimide and n-hydroxysuccinimide. *Journal of Rare Earths*, 30(5):401 – 407, 2012.

- [46] Yi-Bo Wang, Wen-Juan Zhuang, Lin-Pei Jin, and Shao-Zhe Lu. New lanthanide coordination polymers of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4,4-bipyridine with 1d channels. *Journal of Molecular Structure*, 737(2–3):165 – 172, 2005.
- [47] Mao-Lin Hu, Nan-Wen Zhu, Xin-Hua Li, and Fan Chen. Hydrothermal synthesis and structure of a novel terbium coordination polymer with packing cavities, $[\text{Tb}(\text{TCB})_{1/2}(\text{H}_2\text{TCB})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_{2n}$ ($\text{h}_2\text{tcb} = 1, 2, 4, 5$ -benzenetetracarboxylic acid). *Crystal Research and Technology*, 39(6):505–510, 2004.
- [48] Suwen Li, Xiao Zhang, Zhiyao Hou, Ziyong Cheng, Pingan Ma, and Jun Lin. Enhanced emission of ultra-small-sized $\text{LaF}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) nanoparticles through 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid sensitization. *Nanoscale*, 4:5619–5626, 2012.
- [49] Pablo Martin-Ramos, Manuela Ramos Silva, Carmen Coya, Carlos Zaldo, Angel Luis Alvarez, Susana Alvarez-Garcia, Ana M. Matos Beja, and Jesus Martin-Gil. Novel erbium(iii) fluorinated [small beta]-diketonate complexes with n,n-donors for optoelectronics: from synthesis to solution-processed devices. *J. Mater. Chem. C*, 1: 2725–2734, 2013.
- [50] P. Martin-Ramos, V. Lavin, M. Ramos Silva, I. R. Martin, F. Lahoz, P. Chamorro-Posada, J. A. Paixao, and J. Martin-Gil. Novel erbium(iii) complexes with 2,6-dimethyl-3,5-heptanedione and different n,n-donor ligands for ormosil and pmma matrices doping. *J. Mater. Chem. C*, pages –, 2013.
- [51] Jean-Claude G. Bunzli and Claude Piguet. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, 34:1048–1077, 2005.
- [52] . URL http://upload.wikimedia.org/wikipedia/en/e/e8/Weiss_domains_in_a_ferromagnetic_material.png.
- [53] . URL http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/text_images/CH22/FG22_07.JPG.
- [54] J.H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. The International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1932.
- [55] URL <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/POTASSIUM%20METHOXIDE.htm>.

- [56] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid state physics*. Science: Physics. Saunders College, 1976. ISBN 9780030493461.
- [57] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2005. ISBN 9780471415268.
- [58] URL <http://www.farmfak.uu.se/farm/farmfyskem-web/instrumentation/images/Braggs%20law.jpg>.
- [59] V.K. Pecharsky and P.Y. Zavalij. *Fundamentals Of Powder Diffraction And Structural Characterization Of Materials*. Springer Verlag, 2004. ISBN 9780387241470.
- [60] P. Luger. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals*. Walter de Gruyter, 1980. ISBN 9783110068306.
- [61] F.A. Settle. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Number vol. 1. Prentice Hall PTR, 1997. ISBN 9780131773387.
- [62] D.L. Pavia, G.M. Lampman, and G.S. Kriz. *Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry*. Saunders Golden Sunburst Series. Harcourt Brace College, 1996. ISBN 9780030584275.
- [63] B.H. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences (AnTs) *. Wiley, 2004. ISBN 9780470011133.
- [64] R.A. Meyers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley, 2012. ISBN 9781119991205.
- [65] Alexei A. Buchachenko, Grzegorz Chalasinski, and Malgorzata M. Szczesniak. Europium dimer: van der waals molecule with extremely weak antiferromagnetic spin coupling. *The Journal of Chemical Physics*, 131(24):241102, 2009.
- [66] L.A. Knauss, A.B. Cawthorne, N. Lettsome, S. Kelly, S. Chatraphorn, E.F. Fleet, F.C. Wellstood, and W.E. Vanderlinde. Scanning {SQUID} microscopy for current imaging. *Microelectronics Reliability*, 41(8):1211 – 1229, 2001.
- [67] E. du Trémolet de Lacheisserie, D. Gignoux, and M. Schlenker. *Magnetism: Materials and Applications*. Number v. 2 in Grenoble Sciences. Springer, 2005. ISBN 9780387230009.
- [68] J. Clarke and A.I. Braginski. *The SQUID Handbook: Fundamentals and Technology of SQUIDs and SQUID Systems*. Number v. 1. Wiley, 2006. ISBN 9783527604586.

- [69] URL <http://www.cleanroom.byu.edu/particlecount.phtml>.
- [70] Daiki Wakizaka, Toshiaki Fushimi, Hideo Ohkita, and Shinzaburo Ito. Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique. *Polymer*, 45(25):8561 – 8565, 2004.
- [71] Horst Puschmann, Clare Crossland, Judith A K Howard, David Parker, Rachel S Dickens. Being excited by lanthanide coordination complexes: aqua species, chirality, excited-state chemistry, and exchange dynamics. *Chemical reviews*, 2002. doi: 10.1021/cr010452+.
- [72] K.A. Gschneidner and L.R. Eyring. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Number v. 34, v. 40 in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. North-Holland, 2005. ISBN 9780444515872.
- [73] C.H. Huang. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2010. ISBN 9780470824856.
- [74] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 2009. ISBN 9780470405871.
- [75] F. XIAO, W. S. LIU, T. L. YANG, W. QIN. Synthesis and infrared and fluorescence spectra of europium and terbium complexes with a novel bis-schiff base ligand derived from 2,6-diaminopyridine and indole-2-carbaldehyde. *Chemical Paper*, 59: 17–20, 2005.
- [76] R. Reyes, C.F.B. da Silva, H.F. de Brito, and M. Cremona. Growth and characterization of OLEDs with europium complex as emission layer. *Brazilian Journal of Physics*, 32:535 – 539, 06 2002.
- [77] G. Blasse and A. Bril. Hypersensitivity of the ${}^5\text{d}^0\text{—}{}^7\text{f}^2$ transition of trivalent europium in the garnet structure. *The Journal of Chemical Physics*, 47(12):5442–5443, 1967.
- [78] C.N.R. Rao. *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*. Number v. 2. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323155793.

- [79] Yusuke Takikawa, Shuji Ebisu, and Shoichi Nagata. Van vleck paramagnetism of the trivalent eu ions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(11):1592 – 1598, 2010.
- [80] Udo Lang, Philipp Rust, and Jurg Dual. Towards fully polymeric mems: Fabrication and testing of pedot/pss strain gauges. *Microelectronic Engineering*, 85(5–6): 1050 – 1053, 2008. <ce:title>Proceedings of the Micro- and Nano-Engineering 2007 Conference</ce:title> <ce:subtitle>MNE 2007</ce:subtitle>.
- [81] Min Guan, Zu Qiang Bian, Fu You Li, Hao Xin, and Chun Hui Huang. Bright red light-emitting electroluminescence devices based on a functionalized europium complex. *New J. Chem.*, 27:1731–1734, 2003.
- [82] Weiguo Zhu, Qing Jiang, Zhiyun Lu, Xiaoqiang Wei, Minggui Xie, Dechun Zou, and Tetsuo Tsutsui. Red electroluminescence from a novel europium b-diketone complex with acylpyrazolone ligand. *Synthetic Metals*, 111–112(0):445 – 447, 2000.
- [83] C. Tiseanu, M.U. Kumke, V.I. Parvulescu, A.S.R. Koti, B.C. Gagea, and J.A. Martens. Time-resolved photoluminescence of terbium-doped microporous–mesoporous zeotile-1 materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 187 (2–3):299 – 304, 2007.
- [84] F. Li, A. Nathan, Y. Wu, and B.S. Ong. *Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach*. Wiley, 2011. ISBN 9783527634453.
- [85] Lu Y. and Miller J.D. Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and lb-transferred calcium carboxylates as determined by ftir internal reflection spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256(1), 2002.
- [86] L.D.S. Yadav. *Organic Spectroscopy*. Springer, 2005. ISBN 9781402025747.
- [87] Edgardo García-Berríos, Ting Gao, Don Walker, Bruce S. Brunshwig, and Nathan S. Lewis. Composites of carboxylate-capped tio2 nanoparticles and carbon black as chemiresistive vapor sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158 (1):17 – 22, 2011.
- [88] D.N. Sathyanarayana. *Vibrational Spectroscopy: Theory And Applications*. New Age International (P) Limited, 2007. ISBN 9788122415179.