



**Juan Humberto Serna Restrepo**

**Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos  
dopados: estudo da influência dos métodos de  
deposição nas propriedades ópticas e elétricas**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do grau de Mestre pelo Programa  
de Pós-Graduação em Física do departamento de  
Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro  
Maio de 2011



**Juan Humberto Serna Restrepo**

**Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos  
dopados: estudo da influência dos métodos de  
deposição nas propriedades ópticas e elétricas**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do departamento de Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Marco Cremona**

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

**Profa. Marian Rosaly Davolos**

UNESP

**Profa. Sônia Renaux W. Louro**

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. José Eugênio Leal**

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 27 de maio de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Juan Humberto Serna Restrepo**

Graduado em Física pela Universidade de Antioquia (Med, Colômbia–2008). Possui experiência na área de processamento óptico de informação e matéria condensada com ênfase em eletrônica orgânica.

#### Ficha Catalográfica

Serna, Juan Humberto

Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos dopados: estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas. / Juan Humberto Serna Restrepo; orientador: Marco Cremona. – 2011.

163: il.(color.) ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Física – Teses. 2. Semicondutores orgânicos. 3. Eletrônica orgânica. 4. Filmes finos. 5. Transferência de energia. 6. Complexos de terras raras. 7. Eletroluminescência. 8. Fotoluminescência. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

A Enith, minha esposa, minha amiga, meu grande amor....

## **Agradecimentos**

A Deus por estar sempre a meu lado.

A meus pais por seu apoio constante, pela força, compreensão e acertados conselhos.

A minha esposa Enith, por seu amor, seu carinho, sua paciência nos momentos difíceis, sua espera, sua dedicação, por estar sempre no meu lado.

A meus irmãos, pela sua ajuda incondicional. A Jose Miguel y Juan Daniel, por chegar a nossa vida e encher ela de alegria.

Ao professor Cremona pela sua orientação, pelas gratificantes discussões, por me proporcionar a oportunidade de adquirir novas ferramentas para afrontar a minha vida científica.

A meus amigos Harold e Gustavo, por ser a minha família durante todo o tempo de mestrado.

A meus amigos, Johana, Alex, Alexandre, Josue, Rafael, Vanessa, Fabio, Thiago, Jefferson, Jazmin pelas conversas, cervejas e conselhos. A Kelly porque foi uma ótima professora de português, além de uma grande amiga.

A meus colegas do LOEM.

Ao pessoal do Departamento de Física, pela ajuda de todos os dias.

Ao CNPq, RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) e FAPERJ pelo apoio financeiro, e à PUC-Rio pela utilização das instalações e laboratórios

## Resumo

Serna, Juan Humberto; Cremona, Marco. **Filmes finos de sistemas moleculares orgânicos dopados: estudo da influência dos métodos de deposição nas propriedades ópticas e elétricas**. Rio de Janeiro, 2011. 163p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho é apresentado um estudo da influência das técnicas de deposição de filmes finos nas propriedades físicas de dois sistemas moleculares orgânicos. O estudo foi realizado através da análise das características ópticas e elétricas de filmes finos e dispositivos OLEDs crescidos utilizando os sistemas orgânicos: (1) DCM2:Alq<sub>3</sub> e (2) [Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo):Eu(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]. Em ambos os casos um material é utilizado como matriz (Alq<sub>3</sub> ou complexo de Sm<sup>3+</sup>) e outro como dopante (DCM2 ou complexo de Eu<sup>3+</sup>). A análise das propriedades físicas do sistema (1), crescido por co-deposição térmica e por “spin-coating”, permitiram mostrar que a resposta do sistema muda em função da técnica de deposição usada. Por exemplo, o processo de transferência de energia molecular entre a matriz (Alq<sub>3</sub>) e o dopante (DCM2) varia de uma técnica para outra, sendo menos eficiente na técnica onde o filme crescido permite obter uma separação maior entre as moléculas. O estudo também mostrou que a transferência de energia pode ser inibida por meio de um processo de fotodegradação do sistema com luz UV. A análise do sistema (2), crescido pelas técnicas de co-deposição térmica e deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida, mostrou que a resposta deste sistema é independente do método de deposição utilizado. Além disso, a dopagem da matriz Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo) com um complexo de európio que possui os mesmos ligantes orgânicos, permitiu observar uma transferência de energia “intermolecular” entre os dois complexos, assim como um aumento da intensidade de emissão de algumas das transições do íon Eu<sup>3+</sup>. Estes sistemas foram usados na fabricação de dispositivos orgânicos eletroluminescentes e o sistema molecular 1 como sensor de radiação UV.

## Palavras-chave

Semicondutores orgânicos; eletrônica orgânica; filmes finos; transferência de energia; Complexos de terras raras; eletroluminescência; fotoluminescência.

## Abstract

Serna, Juan Humberto; Cremona, Marco (Advisor). **Thin films of organic molecular systems: study of influence of the deposition methods on optical and electrical properties.** Rio de Janeiro, 2011. 163p. MSc. Dissertation - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This dissertation reports the study of the influence of different deposition techniques on the physical properties of two molecular organic systems: (1) DCM2:Alq<sub>3</sub> e (2) [Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo):Eu(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]. The investigation was carried out by analyzing the optical and electrical characteristics of thin films and organic light-emitting devices (OLEDs) based on the two organic systems. In both systems, one of the compounds was used as the host (Alq<sub>3</sub> and Sm-based complex) and the other as the dopant (DCM2 and Eu-based complex). Analysis of the system (1) physical properties, showed that the system response varies as a function of the used deposition technique (in this case, thermal codeposition and spin-coating). For example, the molecular energy-transfer process between the matrix (Alq<sub>3</sub>) and the dopant (DCM2) varies from one technique to the other, being less efficient in the one where the molecular separation is larger. The study also demonstrated that the energy transfer can be inhibited by means of UV photodegradation process. System (2) was grown by thermal codeposition as well as thermal deposition of molecules mixed in solid phase. In this case, the results indicated that the response of this system is independent of the deposition technique chosen. Besides, doping the Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo) host with an europium complex allowed to observe not only an intermolecular energy-transfer between the two complexes but also an increasing in the emission intensity of some Eu<sup>3+</sup> transitions. Both systems can be applied to UV radiation sensors' fabrication and organic light-emitting devices.

## Keywords

Organic semiconductors; organics electronics; thin film; energy transfer; rare earth complexes; electroluminescence; fotoluminescence.

# Sumário

1 . INTRODUÇÃO	22
2 . ASPECTOS TEÓRICOS	26
2.1. Luminescência em moléculas orgânicas	27
2.2. Fotoluminescência	28
2.3. Eletroluminescência em moléculas orgânicas	32
2.3.1. Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)	33
2.3.2. Funcionamento de um OLED.	35
2.4. Processos de Transferência de energia em moléculas orgânicas.	40
2.4.1. Transferência de energia de Förster em moléculas orgânicas	42
2.4.2. Mecanismo de transferência de energia em complexos TR <sup>3+</sup>	46
2.4.2.1. Íons de terras raras (TR <sup>3+</sup> )	46
2.4.2.2. Complexos de terras raras e transferência de energia (efeito antena)	48
2.5. Efeito solvatocrômico em filmes orgânicos amorfos	50
2.5.1. Ordenamento local em filmes finos orgânicos.	53
3 . MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.	56
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	56
3.1.1. Tris(8-hidroxi)quinolina de alumínio III (Alq <sub>3</sub> ).	56
3.1.2. 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(julolidyl-9-enyl)-4H-pyran DCM2)	57
3.1.3. Complexos $\beta$ - dicetonatos de TR <sup>3+</sup>	58
3.1.3.1. Síntese dos complexos [Ln(tta) <sub>3</sub> (dppmo)]	60
3.1.4. Materiais usados na fabricação dos OLEDs.	62
3.2. Técnicas experimentais	63
3.2.1. Fabricação e limpeza dos substratos.	63
3.2.2. Montagem para o estudo da foto-degradação com radiação UV	64
3.3. TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS UTILIZADAS	65
3.3.1. Deposição de filmes finos mediante a técnica de “spin-coating”.	65

3.3.1.1. Procedimento experimental para a deposição fabricação dos filmes orgânicos dopados por “spin-coating”	67
3.3.2. Evaporação térmica resistiva	68
3.3.3. Co-deposição térmica	72
3.3.4. Deposição térmica resistiva de moléculas misturadas em forma sólida.	74
3.4. TÉCNICAS DE ANÁLISE.	75
3.4.1. Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência.	75
3.4.2. Absorbância.	76
3.4.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	77
3.4.4. Cinética de luminescência.	78
3.4.5. Medidas de espessura de filmes finos.	79
3.4.6. Análise Termogravimétrica (TGA)	80
3.4.7. Voltametria Cíclica	80
3.4.8. Medidas de Corrente e Potência Luminosa em OLEDs	81
4 . RESULTADOS PARA O SISTEMA MOLECULAR 1: DCM2:Alq <sub>3</sub>	82
4.1. Descrição do Sistema Molecular 1.	82
4.1.1. Caracterização do sistema DCM2:Alq <sub>3</sub> para diferentes percentagens de dopagem.	84
4.1.1.1. Absorção.	85
4.1.1.2. Fotoluminescência.	89
4.1.1.3. Eletroluminescência	97
4.2. Processo de fotodegradação no Sistema Molecular 1.	102
4.2.1. Fotodegradação do DCM2 e do Alq <sub>3</sub> devido à radiação UV.	102
4.2.2. Efeito da radiação UV sobre a taxa de transferência de energia Förster.	104
4.2.3. Sensor orgânico (SO) de radiação UV	111
5 . RESULTADOS PARA O SISTEMA MOLECULAR 2. COMPLEXOS DE TERRAS RARAS.	114
5.1. Caracterização óptica e elétrica dos complexos beta-dicetonatos de terras raras [Sm(tta) <sub>3</sub> (dppmo)] e [Eu(tta) <sub>3</sub> (dppmo)]	114
5.1.1. Absorção.	114
5.1.2. Fotoluminescência	116
5.1.3. Eletroluminescência	122
5.2. Sistema molecular 2: caracterização óptica e elétrica.	134

5.2.1. Fotoluminescência	134
5.2.2. Eletroluminescência	138
5.2.3. Estudo do efeito da dopagem sobre as propriedades ópticas dos complexos de terras raras.	144
5.2.3.1. EL do sistema spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu]	151
6 . CONCLUSÕES.	154
7 . REFERÊNCIAS.	160

## Lista de figuras

Figura 1. Diagrama de Perrin-Jablonsky <sup>[7]</sup> . $S_i$ e $T_i$ representam os estados de singlete e tripleto da molécula ( $i=0,1,2...$ ).	30
Figura 2. Esquema das diferentes taxas constantes de decaimento.	31
Figura 3. Diferentes arquiteturas na fabricação de OLED: (a) monocamada; (b) multicamada. A nomenclatura inserida na figura é a seguinte: A: Ânodo; C: Cátodo; CTB: Camada Transportadora de Buracos; CE: Camada Emissora; CBB: Camada Bloqueadora de Buracos; CTE: Camada Transportadora de Elétrons.	34
Figura 4. Representação do processo de eletroluminescência nos OLEDs.	35
Figura 5. Esquema de injeção de cargas, onde $E_f$ é o nível de Fermi, $\Phi_i$ é o potencial “imaginário” e $\Delta$ é a diferença de energia respeito ao LUMO da molécula orgânica.	36
Figura 6. Esquema de um diagrama de energia para um dispositivo OLED, com alguns valores típicos de HOMO e LUMO.	37
Figura 7. Tipos de éxcitons formados em materiais semicondutores orgânicos ou inorgânicos.	38
Figura 8. Diagrama esquemático do processo de eletroluminescência em um OLED.	40
Figura 9. Interações envolvidas no processo de transferência de energia não-radiativa.	42
Figura 10. Diagrama de Jablonsky para processos de transferência de energia tipo Förster.	43
Figura 11. (a) Ângulos envolvidos na definição do fator de orientação $\kappa^2$ e (b) alguns exemplos de valores de $\kappa^2$ .	44
Figura 12. Distribuição de probabilidade para os elétrons nos orbitais $4f$ , $5s$ e $5p$ <sup>[22]</sup> .	47
Figura 13. Níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes <sup>[25]</sup> .	48
Figura 14. Esquema do processo de transferência de energia do ligante orgânico para o íon trivalente $TR^{3+}$ .	49

Figura 15. Espectros de fotoluminescência de DCM2 dissolvida em solventes com diferentes polaridades. Tracejado o espectro de fotoluminescência de um filme fino de DCM2 (Bulovic et al. [36]).	51
Figura 16. Espectro de eletroluminescência normalizado para um OLEDs com camada ativa de Alq <sub>3</sub> dopado com DCM2 em concentrações diferentes [36].	52
Figura 17. Modelo da formação do domínio num filme co-depositado.	54
Figura 18. Fórmula estrutural do Alq <sub>3</sub> .	56
Figura 19. Materiais fluorescentes que apresentam emissão no vermelho dissolvidos em [CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]: (a) Nile; (b) DCM; (c) TPP [48].	58
Figura 20. Fórmula estrutural do 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(julolidyl-9-enyl)-4H-pyran (DCM2).	58
Figura 21. Estrutura geral de uma $\beta$ - dicetona.	59
Figura 22. Diversas formas do ligante [tta]: (a) Cetônica; (b) Enólica; (c) Enolato,	60
Figura 23. Poliedro de coordenação do complexo de Európio [Eu(tta) <sub>3</sub> (dppmo)].	61
Figura 24. Curva TG em atmosfera de ar, dos complexos: (a) [Sm(tta) <sub>3</sub> (dppmo)]; (b) [Eu(tta) <sub>3</sub> (dppmo)].	61
Figura 25. Compostos orgânicos usados neste trabalho. (a) N, N'-Bis(naftaleno-2-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidina; (b) 1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahidroquinolina-6-carboxialdeído-1,1-difenilhidrazona; (c) 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolina, (d) 2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno	62
Figura 26. Obtenção dos padrões de ITO.	64
Figura 27. Montagem para fotodegradação UV.	65
Figura 28. Esquema geral do processo de "spin-coating".	66
Figura 29. "Spin-coating". Fotografia do equipamento usado para a fabricação dos filmes.	67
Figura 30. Tipos de cadinhos usados como fontes de evaporação.	69
Figura 31. Sistema para a fabricação de filmes finos UNIVEX 300.	70
Figura 32. Distribuição dos cadinhos e dos cristais na câmara de vácuo.	72
Figura 33. Esquema do processo de co-deposição térmica.	73

Figura 34. Esquema do processo de evaporação térmica de moléculas misturadas em forma de pó.	74
Figura 35. Espectrofluorímetro da Photom Technology Internacional (PTI) Quanta Master <sup>TM</sup> 30 utilizado na aquisição dos espectros de fluorescência e eletroluminescência.	75
Figura 36. Equipamento para realizar medidas de eletroluminescência.	76
Figura 37. Espectro de absorção e método para o cálculo do gap óptico.	76
Figura 38. Diagrama esquemático do espectrômetro de transformada de Fourier.	77
Figura 39. Sistema de medidas cinéticas de luminescência.	78
Figura 41. Espectros de absorção e fotoluminescência para filmes de: (a,c) Alq <sub>3</sub> e DCM2 (b,d).	83
Figura 42. Sobreposição dos espectros de emissão e absorção para o Alq <sub>3</sub> e o DCM2, respectivamente.	83
Figura 43. Esquema dos níveis de energia para o sistema DCM2:Alq <sub>3</sub> .	84
Figura 44. Espectros de absorção para o sistema DCM2:Alq <sub>3</sub> com diferentes percentagens de dopagem. Os filmes finos foram produzidos por “spin-coating”.	85
Figura 46. Comparação dos espectros de absorção para filmes finos de DCM2:Alq <sub>3</sub> realizados pelas técnicas de “spin-coating” e co-deposição térmica, com uma concentração de dopante de 5%.	87
Figura 47. (a) Estrutura molecular e (b) espectro de absorção, para o dímero formado pela agregação de moléculas de DCM2. A modelagem da estrutura e o cálculo do espectro foram realizados utilizando o método semi-empírico ZINDO.	88
Figura 48. Espectros de emissão para filmes finos feitos por (a) “spin-coating” e (b) co-deposição térmica, para diferentes valores de dopagem de DCM2. A diferença nas percentagens de dopagem de DCM2 usadas em (a) e (b) foram escolhidas desta forma, para realizar uma melhor comparação dos resultados.	90
Figura 49. Ajuste para o espectro de emissão de um filme fino co-depositado de Alq <sub>3</sub> :DCM2 com uma dopagem de DCM2 de 0.1 %. Os dados das gaussianas com as quais o espectro foi	

ajustado também são apresentados.	91
Figura 50. Variação do parâmetro $\varepsilon$ para filmes finos de DCM2:Alq <sub>3</sub> obtidos por “spin-coating” e co-deposição térmica.	92
Figura 51. Ajuste linear em escalas log-log do parâmetro $\varepsilon$ .	94
Figura 52. Variação do pico de emissão do DCM2 em função da percentagem de dopagem em Alq <sub>3</sub> .	95
Figura 53. Diagrama rígido de bandas de energia <sup>[30,17]</sup> dispositivo A	98
Figura 54. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo A onde a percentagem de dopagem para a camada ativa é de 0.05%.	98
Figura 55. Foto do dispositivo A com a percentagem de dopagem da camada emissora DCM2:Alq <sub>3</sub> de 0.05%, para correntes de: (a) 0.3 mA; (b) 0.7 mA; (c) 1.1 mA.	99
Figura 56. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo A onde a percentagem de dopagem para a camada ativa é de 0.6%.	101
Figura 57. Variação do parâmetro $\varepsilon$ em função da corrente do dispositivo A para a camada ativa com: (a) 0.05% e (b) 0.6% de percentagem de dopagem de DCM2 em Alq <sub>3</sub> .	102
Figura 58. Espectro Infravermelho de um filme de Alq <sub>3</sub> antes e depois da irradiação com um comprimento de onda de $\lambda = 309\text{nm}$ <sup>[79]</sup> .	103
Figura 59. Espectro infravermelho para o DCM2 antes e depois de se irradiar com um comprimento de onda de $\lambda = 390\text{ nm}$ .	103
Figura 60. Fotodegradação de um filme fino co-depositado de DCM2:Alq <sub>3</sub> para diferentes concentrações de dopagem de DCM2: (a) 0,05%; (b) 0.2%; (c) 0.5%.	105
Figura 61. Variação de $\varepsilon$ em função do tempo de irradiação para diferentes percentagens de dopagem de DCM2 em Alq <sub>3</sub> .	107
Figura 62. Ajuste em escala log-log da variação da razão $\varepsilon$ em função do tempo, para filmes finos dopados de DCM2:Alq <sub>3</sub> com diferentes percentagens de dopagem.	108
Figura 63. Ajuste em escala semi-log da variação da energia da banda de DCM2 em função do tempo de irradiação, para filmes finos dopados de DCM2:Alq <sub>3</sub> com diferentes percentagens de dopagem.	109
Figura 64. Representação esquemática do efeito da foto-degradação na transferência de energia (TE).	110
Figura 65. Sensores de radiação UV.	112

Figura 66. Espectros de absorção óptica para os complexos: (a) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e (b) $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ , medidos em forma de pó e filme fino.	115
Figura 67. Espectro de fotoluminescência do complexo $[\text{Gd}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ , com $\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$ e medido a $T \sim 77 \text{ K}$ [55]. Na região dos 612 nm podem ser observadas linhas de impurezas do íon $\text{Eu}^{3+}$	116
Figura 68. Diagrama de energia para os estados tripleto dos ligantes do sistema e para os estados emissores dos íons $\text{Sm}^{3+}$ e $\text{Eu}^{3+}$ .	117
Figura 69. Espectros de emissão do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ em forma de pó e filme fino, medido a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ ).	118
Figura 70. Curva TG do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ .	119
Figura 71. Espectros de emissão do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ em forma de pó e de filme fino, medidos a temperatura ambiente ( $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ ).	120
Figura 72. Curva TG para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ .	121
Figura 73. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo padrão em função da espessura da camada de BCP.	122
Figura 74. Ajuste gaussiano do espectro de eletroluminescência do dispositivo padrão para uma espessura da camada de BCP de $d=5.0 \text{ nm}$ .	123
Figura 75. Ajuste gaussiano do espectro de eletroluminescência do dispositivo padrão para uma espessura da camada de BCP de $d=10.0 \text{ nm}$ .	124
Figura 76. Dependência do dispositivo padrão com a tensão aplicada. A espessura utilizada da camada de BCP é $d=2.5 \text{ nm}$ para tensões de (a) 19V e (b) 21V.	125
Figura 77. Voltamograma obtido para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e o valor de HOMO obtido.	126
Figura 78. Diagrama rígido de níveis de energia para o dispositivo A. Aqui $\text{TR}^{3+}$ representa os complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ .	126
Figura 79. Espectro de eletroluminescência do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$	128

- Figura 80. Comparação dos espectros de fotoluminescência ( $\lambda_{exc}=350$  nm) e eletroluminescência do complexo  $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$  a 24V. 128
- Figura 81. Variação de  $\eta_{\text{Sm}}$  em função da tensão aplicada ao dispositivo A, baseado no  $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ . 129
- Figura 82. Gráficos de densidade de corrente ( $J$ ) e densidade de potência ( $p$ ) em função da tensão aplicada ao dispositivo A onde  $\text{TR}^{3+}$  é o complexo  $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ . 130
- Figura 83. Eletroluminescência do dispositivo A com  $\text{TR}^{3+}$  sendo o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ . 131
- Figura 84. Comparação dos espectros de eletroluminescência e fotoluminescência ( $\lambda_{exc}=350$  nm) para o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ . 131
- Figura 85. Variação de  $\eta_{\text{Eu}}$  em função da tensão aplicada ao dispositivo A. 132
- Figura 86. Gráficos de densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão aplicada ao dispositivo A, onde  $\text{TR}^{3+}$  é o complexo  $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ . 133
- Figura 87. Espectro de fotoluminescência, com excitação em  $\lambda_{exc}=350$  nm para filmes finos dopados mediante a técnica de deposição térmica resistiva de moléculas misturadas na fase sólida para uma percentagem de dopagem de: (a)  $0_{\text{Eu}}:100_{\text{Sm}}$ ; (b)  $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$ ; (c)  $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$ ; (d)  $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$ . 134
- Figura 88. Transição  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  para filmes finos crescidos pela técnica de deposição térmica de moléculas na fase sólida para uma percentagem de dopagem de  $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$ ,  $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$  e  $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$ . 135
- Figura 89. Espectro de emissão, com excitação de 350 nm para filmes finos dopados mediante a técnica de co-deposição térmica para uma percentagem de dopagem de: (a)  $0_{\text{Eu}}:100_{\text{Sm}}$ ; (b)  $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$ ; (c)  $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$ ; (d)  $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$ . 136
- Figura 90. Transição  $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$  para filmes finos crescidos pela técnica de co-deposição térmica para uma percentagem de dopagem de  $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$ ,  $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$  e  $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$ . 137
- Figura 91. Variação do parâmetro  $\eta_{\text{Sm}/\text{Eu}}$  para as duas técnicas de deposição utilizadas em função da percentagem de dopagem do complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ . Na legenda do gráfico DTMMFS é

- Deposição Térmica de Moléculas Misturadas na Fase Sólida. 138
- Figura 92. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo B em função da tensão aplicada, para uma percentagem de dopagem de  $5_{Eu}:95_{Sm}$ . A camada emissora foi crescida através das técnicas de (a) deposição de moléculas misturadas na fase sólida e (b) co-deposição térmica. 139
- Figura 93. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo B em função da tensão aplicada, para uma percentagem de dopagem de  $25_{Eu}:75_{Sm}$ . A camada emissora foi crescida através das técnicas de (a) deposição de moléculas misturadas na fase sólida e (b) co-deposição térmica. 140
- Figura 94. Gráficos da densidade de corrente ( $J$ ) e da densidade de potência ( $p$ ) em função da tensão aplicada ao dispositivo B, onde a camada emissora foi crescida pelas técnicas de deposição: (a) deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida; (b) co-deposição térmica. 142
- Figura 95. Variação de  $\eta_{Sm/Eu}$  em função da tensão, para o dispositivo B com camada emissora (a)  $5_{Eu}:95_{Sm}$  e (b)  $25_{Eu}:75_{Sm}$ . Na legenda nos gráficos “DTMMFS” significa Deposição Térmica de Moléculas Misturadas na Fase Sólida. 143
- Figura 96. Espectros de absorção e emissão para o composto spiro-2CBP (2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno). 145
- Figura 97. Superposição dos espectros de absorção dos complexos  $[TR^{3+}(tta)_3(dppmo)]$ , e de emissão do spiro-2CBP. 146
- Figura 98. Esquema de deposição utilizado na fabricação do sistema multicomponente spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu]. 147
- Figura 99. Espectros de fotoluminescência ( $\lambda_{exc}=350nm$ ) para filmes finos de spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu] os quais apresentam uma percentagem de európio de: (a) 0% wt, (b) 5% wt, (c) 15% wt, (d) 25% wt, (e) 50% wt. 148
- Figura 100. Ampliação do espectro de emissão para o filme dopado spiro-2CBP10%[Sm:25%Eu] e o filme depositado de  $[Eu(tta)_3(dppmo)]$ . 148
- Figura 101. Variação do tempo de vida ( $\tau$ ) da transição  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$  no complexo de samário em função da percentagem de dopagem do complexo. 149

Figura 102. Diagrama de energia para o sistema molecular 2 onde se inclui o nível de energia $^5D_1$ .	150
Figura 103. Espectros de EL para o dispositivo C para percentagens de dopagem da camada emissora de (a) spiro-2CBP:10%[Sm:5%Eu] e (b) spiro-2CBP:10%[Sm:25%Eu]. As tensões usadas estão especificadas nos gráficos.	151
Figura 104. Gráficos de densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão aplicada ao dispositivo para o dispositivo C, com camada emissora de (a)spiro-2CBP:10%[Sm:5%Eu] (b) spiro- 2CBP:10%[Sm:25%Eu].	152

## Lista de tabelas

Tabela 1. Tipos de luminescência	28
Tabela 2. Elementos químicos da série dos lantanídeos.	46
Tabela 3. Valores obtidos no ajuste linear do gráfico da Figura 63.	107

## Lista de símbolos

$A$ : absorbância.

$T$ : transmitância.

$\xi$ : coeficiente de absorção molar.

$C$ : concentração.

$d$ : espessura do filme.

$\alpha$ : coeficiente de absorção.

$\lambda$ : comprimento de onda.

$I$ : intensidade da luz.

$\tau$ : tempo de vida.

$k$ : taxa de decaimento.

$i_f$ : intensidade de fluorescência.

$\varphi$ : função trabalho.

$\Delta V$ : barreira de potencial.

$R$ : distância entre moléculas doadora e aceitadora.

$\kappa$ : fator de orientação.

$R_o$ : raio efetivo de Förster.

$\rho$ : distribuição de cargas de soluto.

$\bar{E}^{loc}$ : campo elétrico local.

$R_c$ : raio de correlação.

$D_D$ : raio do domínio do dopante.

$R_A$ : raio molécula aceitadora.

$E$ : deslocamento de energia.

$\epsilon_o$ : permissividade elétrica no espaço livre.

$\kappa_e$ : constante dielétrica efetiva.

$k_d$ : taxa de deposição do dopante.

$k_m$ : taxa de deposição da matriz.

$V$ : tensão.

$J$ : densidade de corrente.

$\epsilon$ : parâmetro experimental

$\eta_{Eu}$ : parâmetro de intensidade experimental do európio.

$\eta_{Sm}$ : parâmetro de intensidade experimental do samário.

