

5. RESULTADOS PARA O SISTEMA MOLECULAR 2. COMPLEXOS DE TERRAS RARAS.

Neste capítulo serão comparadas as técnicas de co-deposição térmica e deposição térmica resistiva de moléculas misturadas na fase sólida, utilizando o sistema molecular 2, formado pelos complexos de terras raras [Eu(tta)₃(dppmo)] e [Sm(tta)₃(dppmo)].

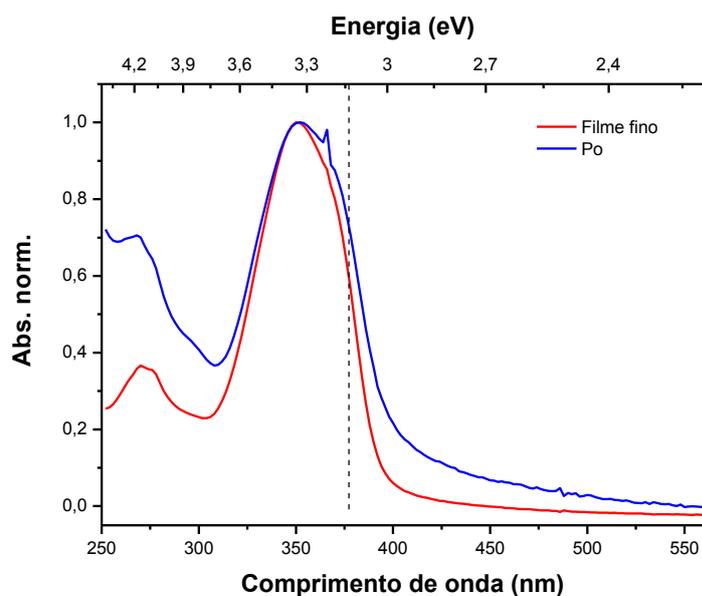
Na primeira parte do capítulo consta um estudo das propriedades ópticas e elétricas dos complexos beta-dicetonatos de terras raras já mencionadas. Na segunda parte, apresentam-se os resultados obtidos ao dopar o [Sm(tta)₃(dppmo)] com moléculas de [Eu(tta)₃(dppmo)] para o qual se utilizaram as duas técnicas de deposição. A análise destes resultados permitirá observar as principais diferenças entre as duas técnicas de deposição. Uma terceira parte do capítulo mostrará a evidência de uma transferência de energia intermolecular entre os dois complexos de terras raras.

5.1. Caracterização óptica e elétrica dos complexos beta-dicetonatos de terras raras [Sm(tta)₃(dppmo)] e [Eu(tta)₃(dppmo)]

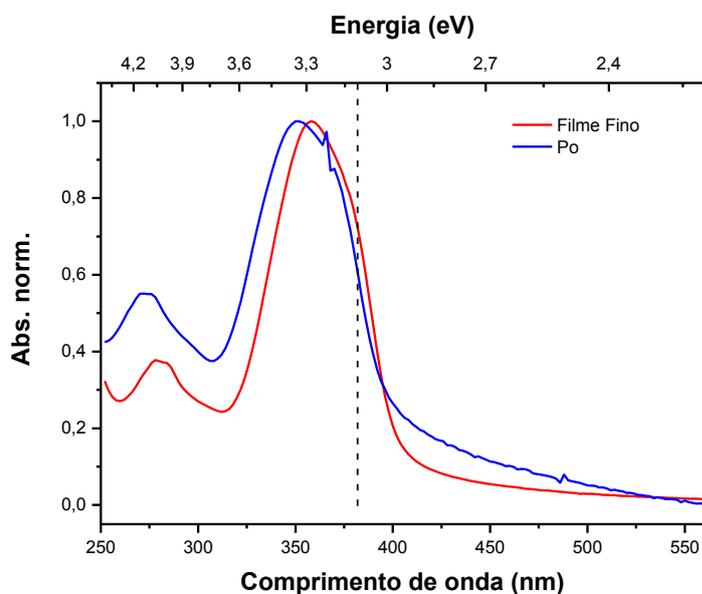
As medidas de absorvância e fotoluminescência para os dois complexos foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando filmes finos com uma espessura média de 100 nm depositados termicamente sobre substratos de quartzo, vidro e silício,. A pressão utilizada no momento da deposição foi de $1,8 \times 10^{-6}$ Pa, e a taxa de deposição usada esteve no intervalo de 0,05 nm/s até 0,1 nm/s. Também foram registrados os espectros de emissão e absorção dos complexos em fase sólida ou pó.

5.1.1. Absorção.

Na Figura 66 apresentam-se os espectros de absorção óptica para os complexos [Eu(tta)₃(dppmo)] e [Sm(tta)₃(dppmo)] em forma de pó e de filmes finos.



(a)



(b)

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.

Nota-se que os espectros de absorção para cada um dos complexos em forma de filme fino e pó são muito parecidos; ambos apresentam duas bandas de absorção, uma em 270 nm associada possivelmente à transição $n \rightarrow \pi$ do ligante [dppmo], e uma segunda, sendo mais intensa, em um comprimento de onda de 350 nm, relacionada com a transição $n \rightarrow \pi$ do ligante [tta] ^[55].

Comparando os dados da literatura com a posição da segunda banda obtida, observa-se que esta apresenta um deslocamento batocrômico com respeito ao espectro do ligante livre, devido provavelmente à agregação molecular ocorrida no momento da deposição [80].

De acordo com o exposto na seção 3.4.2, é possível medir o gap óptico destes complexos, a partir do espectro de absorção. O valor encontrado para os dois complexos é da ordem de 3,3 eV.

5.1.2. Fotoluminescência

Para o estudo das características de emissão dos complexos tris-betadicetonatos de TR^{3+} [$Eu(tta)_3(dppmo)$] e [$Sm(tta)_3(dppmo)$], deve ser calculada a posição em energia do menor estado tripleto dos ligantes orgânicos. Para isso é utilizado o espectro de emissão do complexo [$Gd(tta)_3(dppmo)$], visto que o seu primeiro estado emissor ${}^6P_{7/2}$, possui uma energia da ordem de 32000 cm^{-1} , a qual está muito acima dos estados excitados tripleto das beta-dicetonas estudadas nesta dissertação [81]. Dessa forma, ao obter o espectro de emissão deste complexo, pode-se assegurar que a banda que aparece, após a excitação com radiação UV, esteja relacionada à fosforescência dos estados excitados dos ligantes [82].

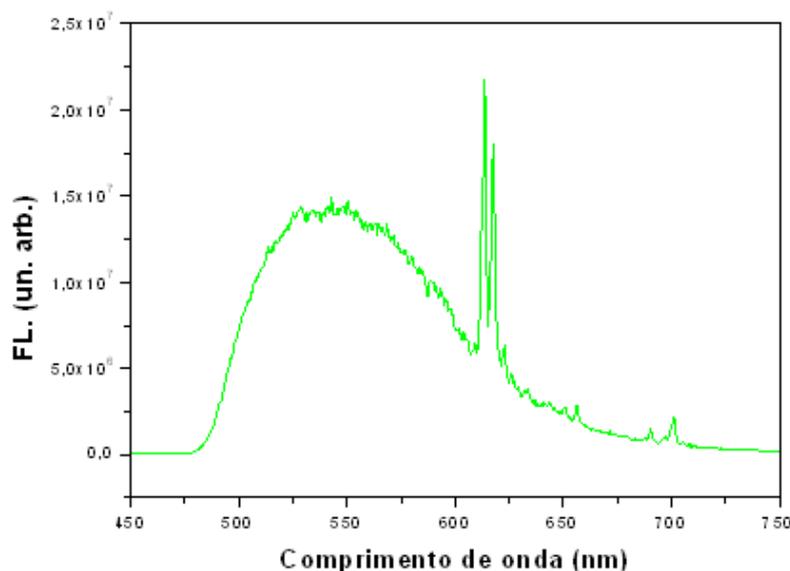


Figura 67. Espectro de fotoluminescência do complexo [$Gd(tta)_3(dppmo)$], com $\lambda_{exc} = 320\text{ nm}$ e medido a $T \sim 77K$ [55]. Na região dos 612 nm podem ser observadas linhas de impurezas do íon Eu^{3+}

Na Figura 67 é apresentado o espectro de emissão deste complexo ^[55], na região espectral de 450 nm até 750 nm, medido a uma temperatura de 77K. Nesta faixa de comprimentos de onda não são observadas as linhas de emissão do íon de gadolínio, o que significa que a banda que aparece centrada em 543 nm corresponde à fosforescência do ligante. As linhas finas observadas nos comprimentos de onda 613 nm e 700 nm correspondem à emissão de impurezas de európio presentes no gadolínio. Para obter o menor estado tripleto associado à banda de emissão do ligante, é necessário conhecer o baricentro da transição mais intensa, e que neste caso é de 18418 cm^{-1} (ou de 2.28 eV). Este valor de energia está próximo aos valores em energia para as transições 5D_0 (17100 cm^{-1}) e $^4G_{5/2}$ (18000 cm^{-1}) dos íons de terras raras Eu^{3+} e Sm^{3+} respectivamente, o que assegura uma eficiente transferência de energia do ligante, via efeito antena, para os íons terras raras. A Figura 68, apresenta um diagrama de energia, onde são mostrados os estados tripleto dos ligantes do sistema e os estados emissores dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} .

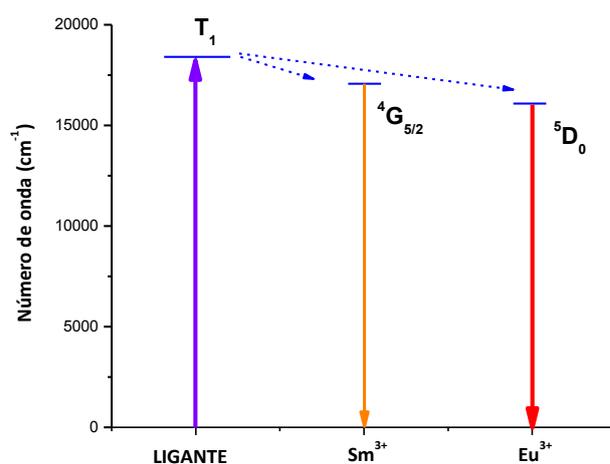


Figura 68. Diagrama de energia para os estados tripleto dos ligantes do sistema e para os estados emissores dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} .

➤ **Fotoluminescência do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.**

Na Figura 69 é apresentado o espectro de emissão para o complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ medido a temperatura ambiente. Este espectro consiste de

linhas estreitas as quais podem ser atribuídas a transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$), do íon Sm^{3+} .

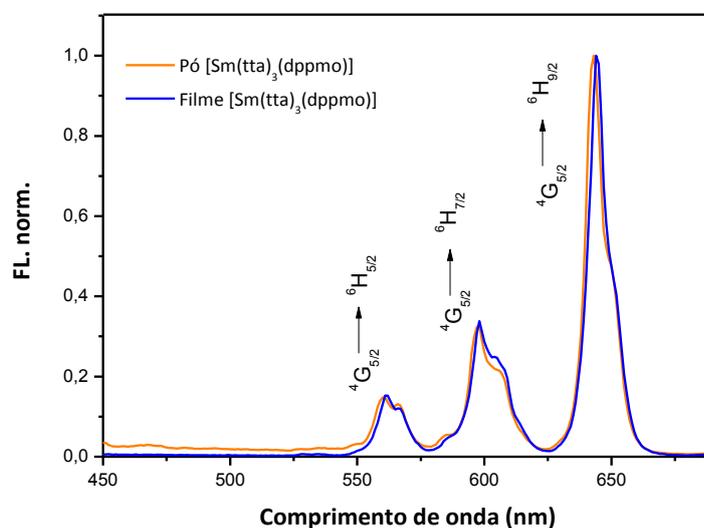


Figura 69. Espectros de emissão do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ em forma de pó e filme fino, medido a temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$).

A largura das linhas de emissão apresentadas neste complexo, (em geral, os espectros de emissão de íons TR^{3+} possuem a característica de ter linhas de emissão muito finas) é devida a transições que ocorrem entre os estados de energia J e J' , que formam o orbital eletrônico $4f$. Estas transições acontecem devido a mecanismos de dipolo magnético e dipolo elétrico forçado, as quais apresentam uma força de oscilador $^{[81]} P$ da ordem de 10^{-6} .

Analisando o espectro de emissão da Figura 69, encontra-se que a banda mais intensa corresponde à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (comprimento de onda de 645 nm), a qual é permitida por dipolo elétrico forçado e é chamada de transição hipersensível. A alta intensidade desta transição, em relação às outras que são observadas no espectro, indica que o samário está em um ambiente químico altamente polarizável $^{[83]}$. A transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, que ocorre em um comprimento de onda de 562 nm, é utilizada como transição de referência por ser permitida pelo mecanismo de dipolo magnético ($\Delta J = 0$), e não ser influenciada pelo ambiente químico que rodeia o íon.

Para determinar qual é o mecanismo de interação que predomina no complexo calculou-se o parâmetro de intensidade experimental ^[83] η_{sm} , mediante a expressão:

$$\eta_{sm} = \frac{I\left({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}\right)}{I\left({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}\right)} = 6,65 \quad (5-1)$$

O valor encontrado mostra que é o mecanismo de interação por dipolo elétrico forçado o que predomina sobre o mecanismo de dipolo magnético.

Em nenhum dos espectros de emissão para este complexo é observada a banda de emissão dos ligantes, o que indica uma eficiente transferência de energia dos ligantes para o íon terra rara. Também, analisando o gráfico, é possível ver uma grande semelhança entre as curvas obtidas para os filmes finos depositados termicamente e aqueles medidos em forma de pó. Isto significa que não houve degradação dos complexos ao serem depositados termicamente. Esta hipótese pode ser confirmada com a análise da curva TG ^[55] apresentada na Figura 70, onde se observa que a degradação do complexo ocorre para $T > 300^\circ\text{C}$. Esta temperatura está acima da temperatura na qual o complexo, sofre a transição de fase para vapor durante o processo de deposição ($T \sim 180^\circ\text{C}$ medida com um termopar em contato com o cadinho, como exposto na seção 3.3.2).

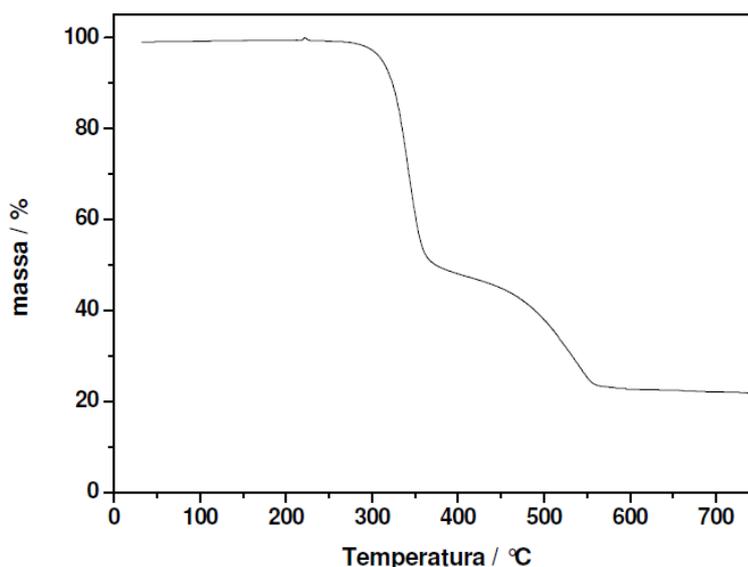


Figura 70. Curva TG do complexo [Sm(tta)₃(dppmo)].

➤ **Fotoluminescência do complexo [Eu(tta)₃(dppmo)].**

O espectro de emissão para o complexo [Eu(tta)₃(dppmo)] é mostrado na Figura 71. Nele podem ser apreciadas as transições características do íon Eu³⁺ e que correspondem a $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0,1,2,3$).

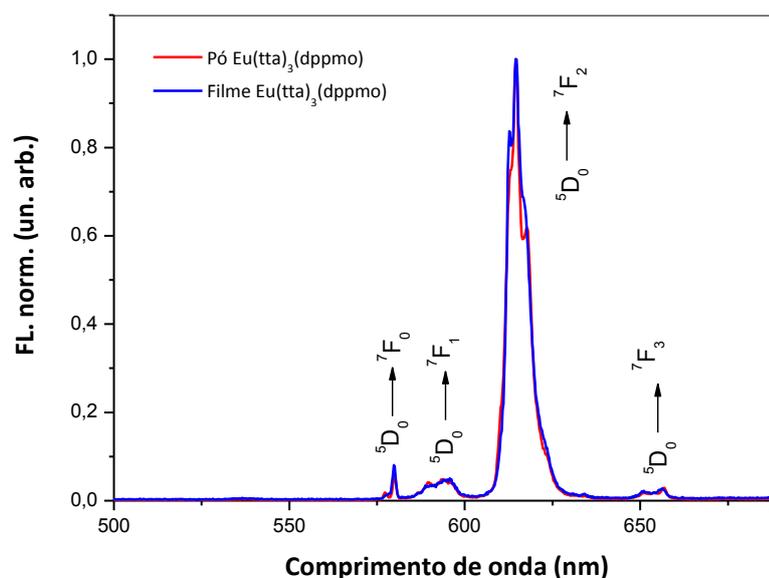


Figura 71. Espectros de emissão do complexo [Eu(tta)₃(dppmo)] em forma de pó e de filme fino, medidos a temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é de baixa intensidade e permitida por dipolo elétrico, e aparece em compostos onde há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão [55]. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é uma transição que pode variar de média a alta intensidade, e é permitida por dipolo magnético, portanto insensível ao ambiente químico e usada, como no caso da transição $^4G_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ do samário, como uma transição de referência. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, possui baixa intensidade e é permitida por dipolo elétrico, e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, além de ser aquela de maior intensidade, pode fornecer informação referente ao ambiente químico do qual está rodeado o íon Eu³⁺. Podem existir algumas outras transições que não foram observadas para este complexo, mas que aparecem quando os espectros de emissão são tomados a baixa temperatura (77K), e

entre as quais se encontra, por exemplo, a transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ [92]. Esta transição só acontece em alguns casos, não sendo muito comum observá-la na fotoluminescência, mas sim nos espectros de eletroluminescência como será mostrado mais adiante. Calculando o parâmetro de intensidade experimental η_{Eu} para o európio obtém-se que:

$$\eta_{Eu} = \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} = 21 \quad (5-2)$$

Este valor para η_{Eu} corrobora novamente que o mecanismo de interação por dipolo elétrico forçado predomina sobre o mecanismo de dipolo magnético, além de mostrar que o ambiente químico ao redor do íon de európio, é altamente polarizável.

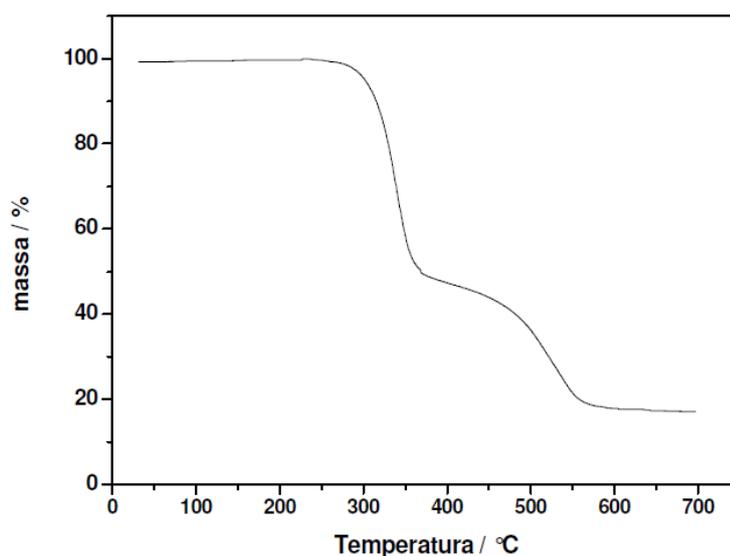


Figura 72. Curva TG para o complexo [Eu(tta)₃(dppmo)].

Assim como no caso do Samário, a semelhança entre os espectros de emissão em forma de pó e de filme fino, indica que não houve degradação do complexo durante a deposição térmica do filme (Figura 72). Além disso, a ausência da banda de emissão do ligante assegura que a transferência de energia entre os ligantes e o íon Eu^{3+} é eficiente.

5.1.3. Eletroluminescência

O estudo da eletroluminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ foi realizado mediante a fabricação do dispositivo⁵:

Dispositivo A:

$\text{ITO}/\text{NPB}(40)/\text{TR}^{3+}(60)/\text{BCP}(x)/\text{Alq}_3(30)/\text{Al}(120)$

(Entre parênteses as espessuras em nm).

Esta arquitetura está baseada na idéia do nano – laboratório proposta na seção 2.3.2, onde a estrutura padrão está definida da seguinte forma:

Dispositivo Padrão:

$\text{ITO}/\text{NPB}(40)/\text{BCP}(x)/\text{Alq}_3(30)/\text{Al}(120)$

A otimização do dispositivo padrão foi realizada em função da espessura da camada de BCP e da tensão aplicada ao dispositivo. Isto permitiu determinar a menor espessura de BCP com a qual é obtido um eficiente bloqueio dos portadores de carga (buracos).

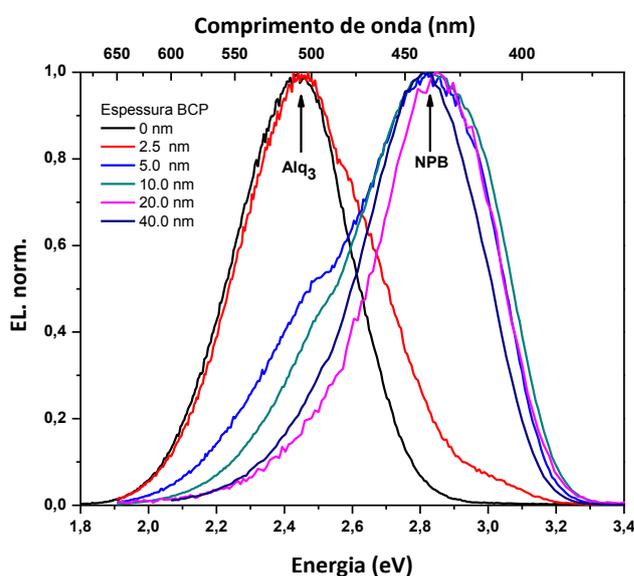


Figura 73. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo padrão em função da espessura da camada de BCP.

⁵ No dispositivo A a camada TR^{3+} representa qualquer um dos complexos de terras raras em estudo.

Para isso foram construídos dispositivos com diferentes espessuras da camada de BCP, mantendo fixas as espessuras do NBP e do Alq₃, em valores que já são conhecidos pela experiência no trabalho de laboratório.

A Figura 73 apresenta os diferentes espectros de eletroluminescência para o dispositivo padrão em função da espessura da camada de BCP. Observa-se que para uma espessura $d=0$ nm de BCP, o espectro obtido corresponde à eletroluminescência do Alq₃, o que significa que a recombinação dos portadores de carga está sendo efetuada nessa camada. Ao aumentar a espessura do BCP, observa-se que os espectros sofrem um deslocamento para o azul, o que significa que nas outras moléculas que formam o dispositivo, também está ocorrendo o processo de recombinação de cargas.

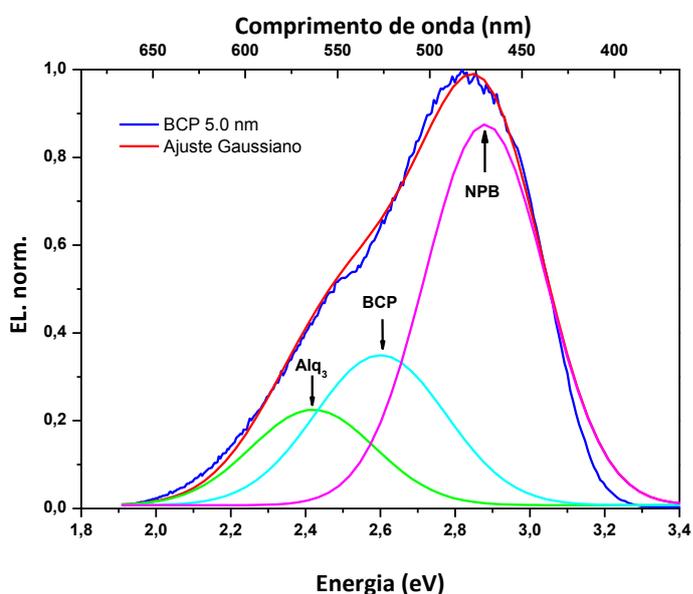


Figura 74. Ajuste gaussiano do espectro de eletroluminescência do dispositivo padrão para uma espessura da camada de BCP de $d=5.0$ nm.

Assim, para uma espessura, por exemplo, $d=5.0$ nm, ao se realizar a deconvolução do espectro, encontra-se que este pode ser ajustado mediante três curvas gaussianas, as quais são atribuídas ao Alq₃, ao BCP e ao NPB (Figura 74). Ao aumentar a espessura da camada de BCP, pode-se observar que as contribuições de cada uma das bandas com as quais foram ajustados os espectros, começam a variar. Desta forma, tem-se, por exemplo, que a banda de Alq₃ diminui em função da espessura da camada de BCP até alcançar um valor, em $d=10$ nm, onde a sua contribuição é praticamente zero (Figura 75).

Este valor de espessura é o mínimo valor que pode ser usado para que o BCP seja um eficiente bloqueador de buracos. Espessuras de BCP acima deste valor, embora possam fornecer um adequado processo de bloqueio, aumentam a resistividade do dispositivo, fazendo que este precise de correntes maiores para transportar as cargas injetadas pelos eletrodos.

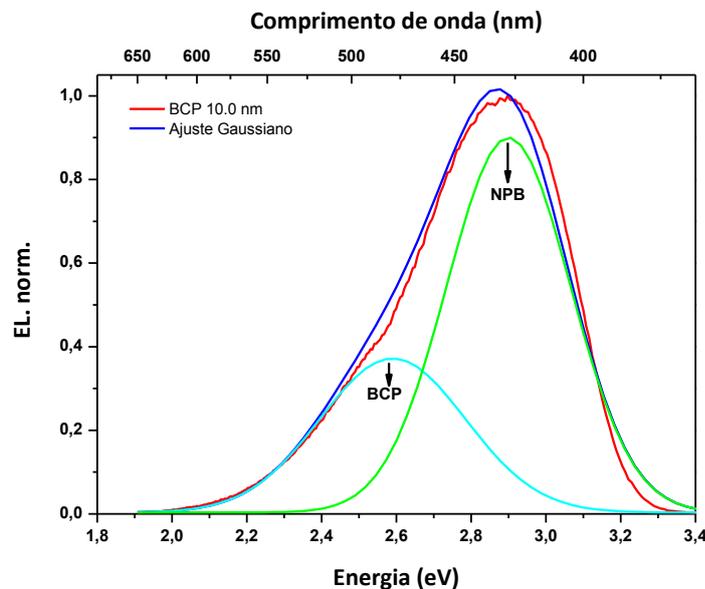
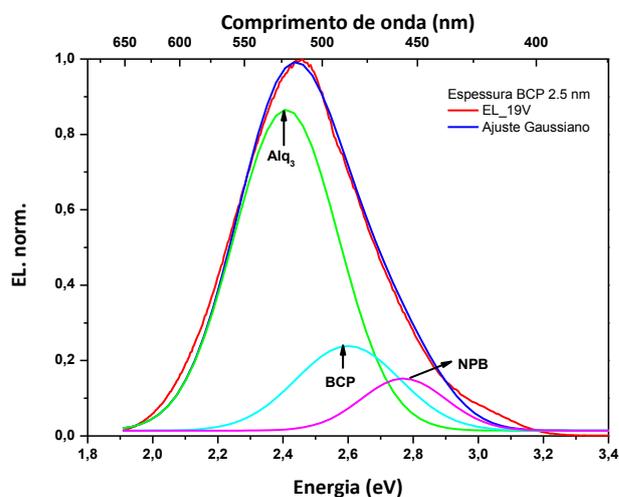


Figura 75. Ajuste gaussiano do espectro de eletroluminescência do dispositivo padrão para uma espessura da camada de BCP de $d=10.0 \text{ nm}$.

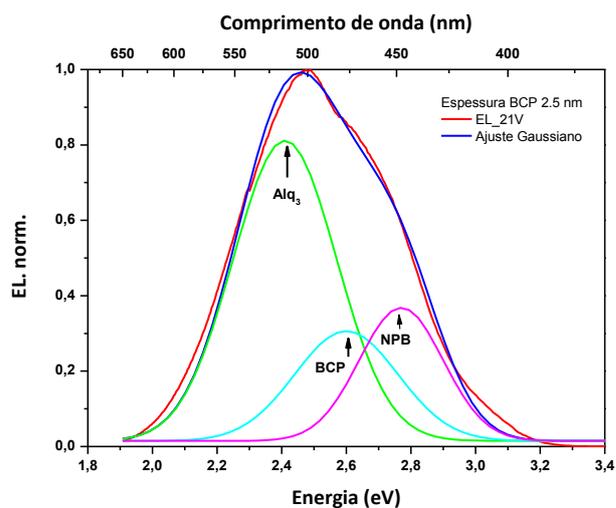
Quanto à dependência do dispositivo padrão com a tensão aplicada, o estudo permitiu mostrar que para espessuras de BCP da ordem de 2,5 nm, o OLED é amplamente influenciado pela tensão que é fornecida ao dispositivo, como é mostrado na Figura 76. Neste gráfico pode-se observar que, para um dispositivo onde a camada de BCP é $d=2.5 \text{ nm}$, a forma do espectro de eletroluminescência muda com a tensão aplicada. Desta forma, para a Figura 76.(a), nota-se que para uma voltagem de 19V, o espectro pode ser ajustado com três curvas gaussianas. Porém, quando a tensão muda para 21 V (Figura 76.(b)), embora o espectro seja ajustado com as mesmas três curvas, as contribuições das bandas são diferentes, e em particular, aquela que corresponde ao NPB, onde é observado que a sua intensidade aumenta em função da tensão aplicada.

Desta forma, ao incrementar a tensão aplicada ao dispositivo, o número de portadores de carga também aumenta o que ocasiona que a probabilidade de

recombinação de elétrons e buracos (éxcitons) na camada de NPB seja mais alta ^[84-86].



(a)



(b)

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) 19 V e (b) 21 V .

De posse do estudo anterior propõe-se a seguinte arquitetura para estudar a eletroluminescência dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$:

➤ **Dispositivo A:**

$\text{ITO}/\text{NPB}(40)/\text{TR}^{3+}(60)/\text{BCP}(10)/\text{Alq}_3(30)/\text{Al}(120)$

Esta arquitetura garante que a recombinação de elétrons e buracos seja realizada predominantemente na camada emissora, formada pelos complexos de terras raras.

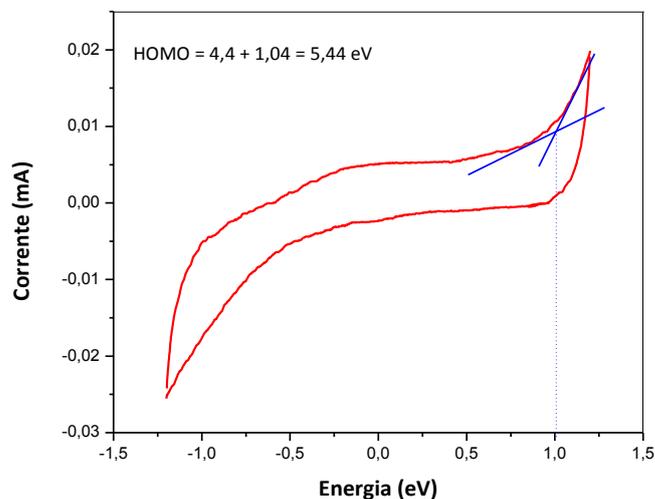


Figura 77. Voltamograma obtido para o complexo [Eu(tta)₃(dppmo)] e o valor de HOMO obtido.

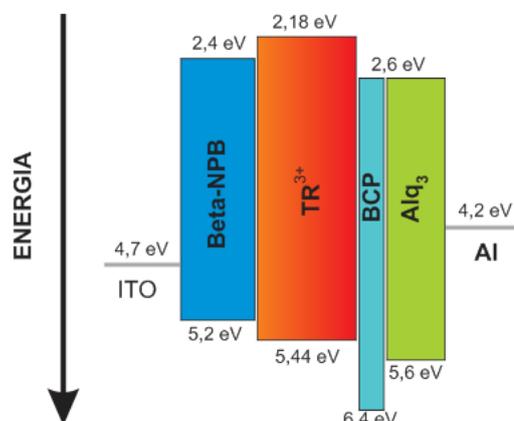


Figura 78. Diagrama rígido de níveis de energia para o dispositivo A. Aqui TR³⁺ representa os complexos [Eu(tta)₃(dppmo)] e [Sm(tta)₃(dppmo)].

O diagrama rígido dos níveis de energia para este dispositivo é apresentado na Figura 78. Os valores de HOMO e LUMO para os compostos orgânicos β -NPB, BCP e Alq₃ foram obtidos da literatura [87], e no caso dos complexos de terras raras, os valores de HOMO e LUMO foram calculados partindo do gap óptico encontrado com o espectro de absorvância (seção 5.1.1) e do valor de

HOMO, medido utilizando a técnica de eletrodo modificado, como foi explicado na seção 3.4.7. Assim, o valor do HOMO calculado foi de $5,44 \text{ eV}$ como é especificado na Figura 77. Da Figura 78, é evidente a utilização do BCP como bloqueador de buracos para favorecer a recombinação de cargas na camada formada pelos complexos de terras raras.

➤ **Eletroluminescência do complexo [Sm(tta)₃(dppmo)]**

A Figura 79 apresenta o espectro de eletroluminescência para o dispositivo A, onde TR³⁺ é o complexo [Sm(tta)₃(dppmo)], em função de algumas tensões aplicadas. Comparando este espectro com aquele obtido para a fotoluminescência (Figura 80), é possível observar as mesmas transições $^4G_{5/2} \rightarrow H_J$, ($J=5/2, 7/2, 9/2$). Adicionalmente é observada a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{1/2}$, centrada ao redor de $\lambda=700 \text{ nm}$, que não foi observada na fotoluminescência, por estar situada na mesma região da emissão de segunda ordem da lâmpada usada para a excitação. O resultado indica que o processo físico da eletroluminescência para este complexo acontece excitando os ligantes orgânicos através dos éxcitons formados na camada do complexo [Sm(tta)₃(dppmo)]. Estes ligantes transferem sua energia via efeito antena para o íon Sm³⁺ através do processo de cruzamento intersistema (seção 2.2) entre os estados tripleto dos ligantes e o íon, que por sua vez relaxa para seu estado fundamental emitindo luz no processo.

Além dos picos correspondentes ao samário, com o aumento da tensão, é possível observar, ainda na Figura 79, o aparecimento de uma banda larga de baixa intensidade na região entre 400 nm e 530 nm , que pode ser atribuída à eletroluminescência do NPB, do BCP e Alq₃. Estes resultados mostram que de fato, a formação dos éxcitons está ocorrendo, provavelmente no interior da camada de [Sm(tta)₃(dppmo)]. Além disso, a ausência da banda de emissão do ligante mostra que existe uma ótima transferência de energia do ligante para o íon de terra rara.

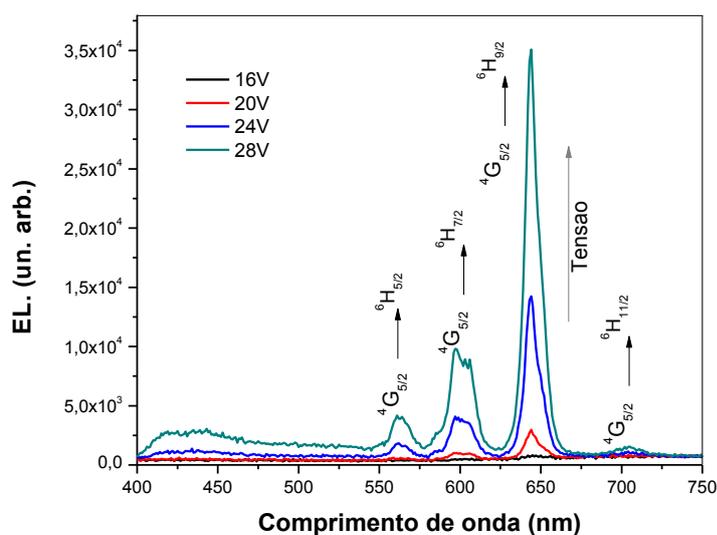


Figura 79. Espectro de eletroluminescência do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$

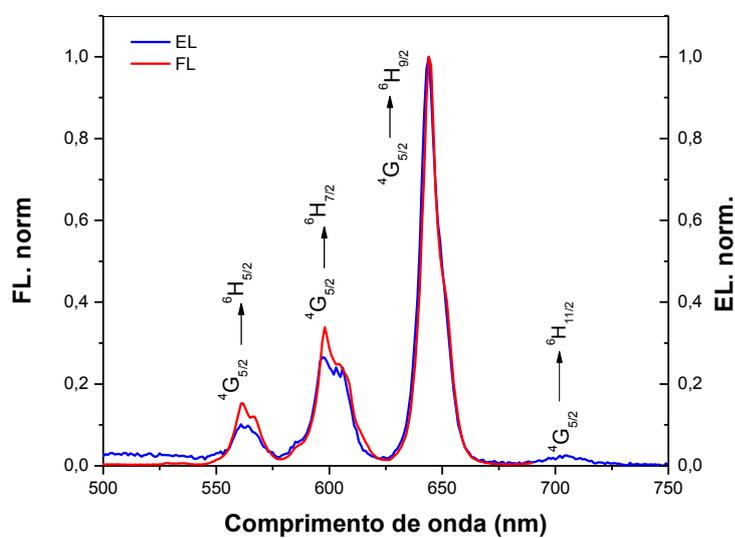


Figura 80. Comparação dos espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$) e eletroluminescência do complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ a 24V.

O parâmetro de intensidade experimental η_{Sm} em função da tensão aplicada ao dispositivo (Figura 81), é calculado através da expressão:

$$\eta_{Sm} = \frac{I(4G_{5/2} \rightarrow 6H_{9/2})}{I(4G_{7/2} \rightarrow 6H_{7/2})} \quad (5-3)$$

As tensões escolhidas para este cálculo foram aquelas nas quais era possível obter uma leitura adequada dos dados. Observa-se que o parâmetro η_{Sm} aumenta linearmente com a tensão aplicada. Isto pode indicar que o complexo $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ é muito influenciável pelo campo elétrico aplicado ao dispositivo, e que a interação por dipolo elétrico forçado é cada vez mais relevante. Além disso, o aumento de η_{Sm} , está relacionado com um aumento na intensidade da transição $4G_{5/2} \rightarrow H_{9/2}$, o que mostra que o ambiente químico ao redor do íon Sm^{3+} torna-se mais polarizável na medida que o campo elétrico aplicado ao dispositivo aumenta. É interessante observar, que o valor inicial do parâmetro η_{Sm} apresenta um valor próximo daquele obtido na fotoluminescência.

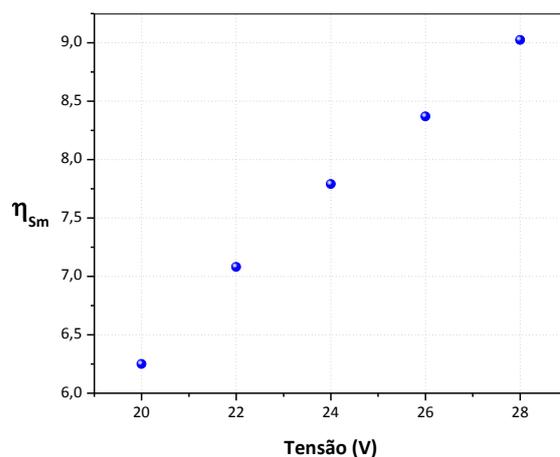


Figura 81. Variação de η_{Sm} em função da tensão aplicada ao dispositivo A, baseado no $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

A Figura 82 apresenta os gráficos de densidade de corrente (J) e densidade de potência (p) vs tensão para o dispositivo A usando o complexo de samário.

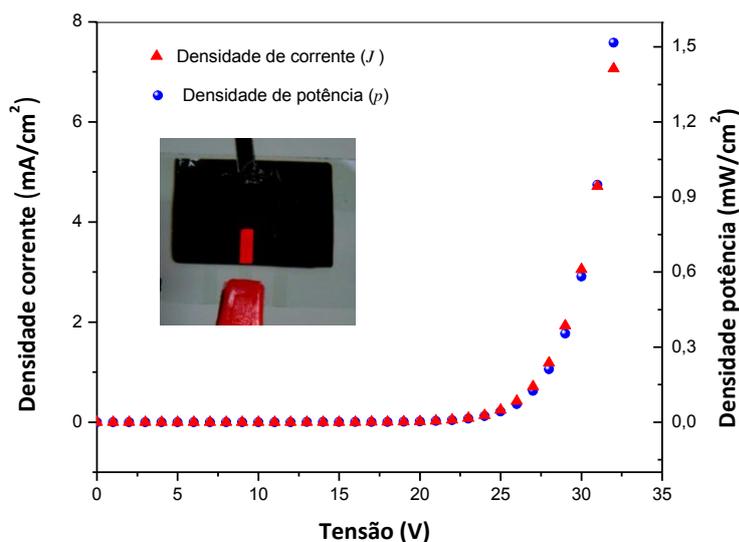


Figura 82. Gráficos de densidade de corrente (J) e densidade de potência (p) em função da tensão aplicada ao dispositivo A onde TR^{3+} é o complexo $[Sm(tta)_3(dppmo)]$.

Do gráfico observa-se que no início da eletroluminescência, a tensão é da ordem dos 20V, e que o dispositivo apresenta um comportamento típico de diodo. Inserido nesta figura tem-se uma foto do dispositivo obtido, onde se pode notar uma cor avermelhada, devido à alta intensidade do pico em 645 nm .

➤ Eletroluminescência do complexo $[Eu(tta)_3(dppmo)]$

O espectro de eletroluminescência do complexo $[Eu(tta)_3(dppmo)]$ em função de algumas tensões aplicadas é mostrado na Figura 83. Comparando este espectro com aquele obtido para a fotoluminescência (Figura 84), pode-se observar que ambos os espectros possuem uma série de transições comuns, como aquelas que correspondem a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J=0,1,2,3$). Além destas transições, são registradas na eletroluminescência duas transições que não foram observadas no espectro de fotoluminescência, a transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

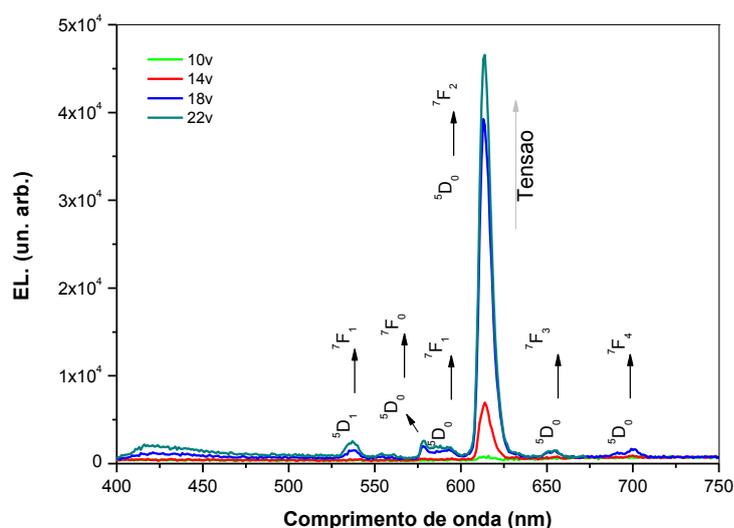


Figura 83. Eletroluminescência do dispositivo A com TR^{3+} sendo o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

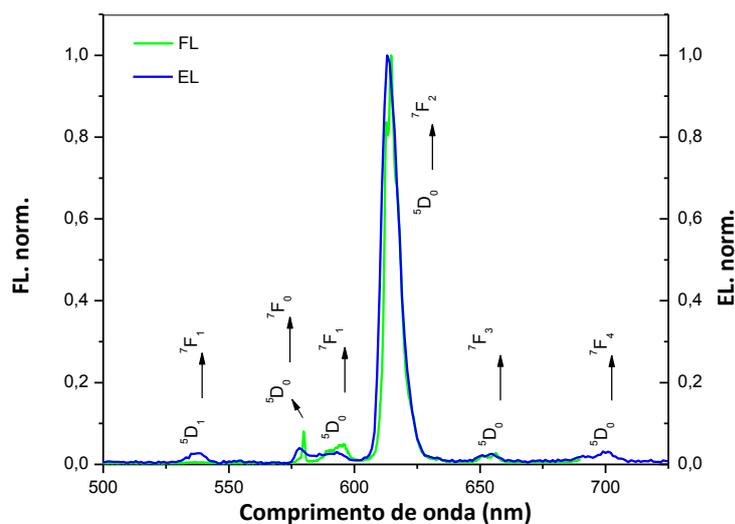


Figura 84. Comparação dos espectros de eletroluminescência e fotoluminescência ($\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$) para o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

Devido à sua baixa intensidade, a transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ dificilmente é observada na fotoluminescência. Porém, ao aplicar um campo elétrico externo à molécula, este pode modificar os níveis de energia e favorecer a aparição desta transição. Alguns trabalhos têm proposto, por exemplo, que o campo elétrico altera o espaçamento entre os níveis de energia do íon Eu^{3+} , dificultando a transição não

radiativa do nível 5D_1 para 5D_0 [69], o que aumenta a probabilidade de transição do nível 5D_1 para o estado 7F_1 . Também pode acontecer que exista uma alta taxa de formação de éxcitons na camada emissora, a qual produz um alto bombeamento do nível 5D_1 . Esse aumento na população do nível, pode superar em certo instante a taxa de relaxações cruzadas que estão ocorrendo, facilitando assim, o decaimento radiativo do nível 5D_1 para o 7F_1 [69, 88]. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ não foi observada na fotoluminescência devido ao fato que ela ocorrer que acontece na mesma região da emissão de segunda ordem da lâmpada usada para a excitação [69, 55].

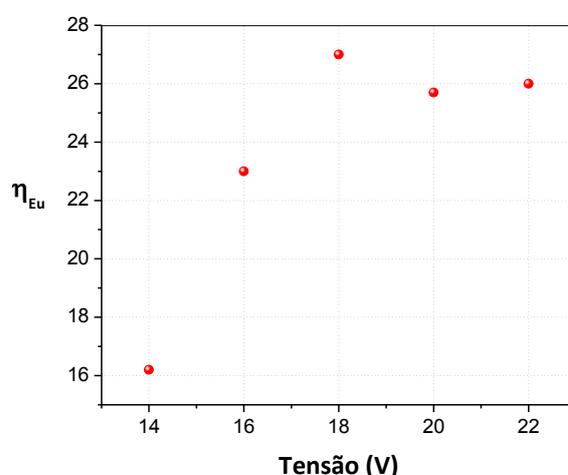


Figura 85. Variação de η_{Eu} em função da tensão aplicada ao dispositivo A.

A banda larga no intervalo 400 nm até 530 nm corresponde a EL do NPB, BCP e Alq₃. Assim como no caso do samário, a não aparição da banda do ligante implica que a transferência de energia entre o ligante e o íon de terra rara é muito eficiente.

A Figura 85 apresenta a variação do parâmetro experimental η_{Eu} , em função da tensão aplicada ao dispositivo A, baseado no complexo de európio, calculado a partir dos espectros da Figura 83, mediante a expressão:

$$\eta_{Eu} = \frac{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)} \quad (5-4)$$

Na Figura 85, observa-se que a variação de η_{Eu} , é aproximadamente linear no intervalo de 14V até 18V. Para tensões maiores que este valor, η_{Eu} diminui, devido possivelmente à degradação do dispositivo produzida pelo efeito Joule

(correntes da ordem dos mA). Analisando então, o comportamento do parâmetro η_{Eu} , no regime linear, pode-se deduzir que a interação por dipolo elétrico forçado no íon de európio, aumenta com o campo elétrico aplicado ao dispositivo, e vai predominar sobre a interação de dipolo magnético. Os resultados também mostram que com o aumento do valor de η_{Eu} , a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ vai sendo cada vez maior, o qual significa que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} torna-se mais polarizável.

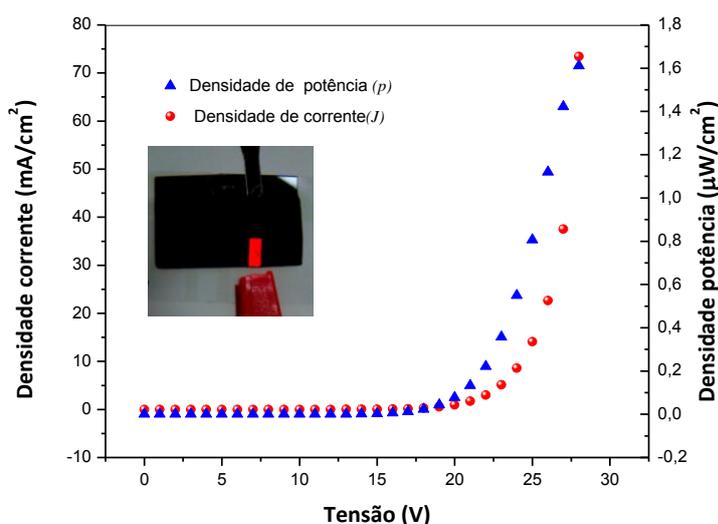


Figura 86. Gráficos de densidade de corrente e densidade de potência em função da tensão aplicada ao dispositivo A, onde TR^{3+} é o complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$.

A Figura 86 apresenta os gráficos de densidade de corrente (J) e densidade de potência (p) vs tensão para o dispositivo A usando o complexo de európio. Do gráfico observa-se que no início da eletroluminescência, a tensão é da ordem dos 12V, e que o dispositivo apresenta um comportamento típico de diodo. A foto inserida neste gráfico é referente ao dispositivo obtido.

Até este ponto foram estudadas as propriedades ópticas e eletro-ópticas dos complexos $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ e $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$. Nas próximas seções apresentar-se-ão os resultados obtidos na comparação das técnicas de deposição térmica resistiva de moléculas misturadas na fase sólida e de co-deposição térmica. Para isso se produz filmes dopados, onde a matriz é o complexo de samário e o dopante é o complexo de európio.

5.2. Sistema molecular 2: caracterização óptica e elétrica.

5.2.1. Fotoluminescência

O sistema molecular 2 é formado por uma matriz de $[\text{Sm}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ dopada com $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{dppmo})]$ a diferentes percentagens. A notação $X_{\text{Eu}}:Y_{\text{Sm}}$, significa que $Y\%$ de material no filme corresponde ao samário e que $X\%$ corresponde ao európio.

A Figura 87 apresenta o espectro de emissão para filmes finos dopados, crescidos através da técnica de deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida e com as percentagens seguintes: (a) $0_{\text{Eu}}:100_{\text{Sm}}$; (b) $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$; (c) $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$; (d) $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$.

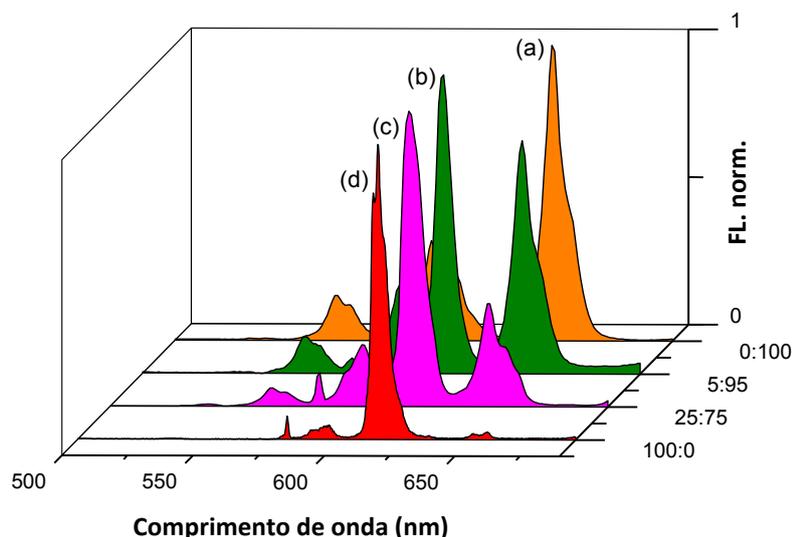


Figura 87. Espectro de fotoluminescência, com excitação em $\lambda_{exc}=350 \text{ nm}$ para filmes finos dopados mediante a técnica de deposição térmica resistiva de moléculas misturadas na fase sólida para uma percentagem de dopagem de: (a) $0_{\text{Eu}}:100_{\text{Sm}}$; (b) $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$; (c) $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$; (d) $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$.

Para o espectro representado em (a), se observa só a fotoluminescência do íon Sm^{3+} , e quando a percentagem de európio começa a aumentar (espectros (b) e (c)), os espectros de emissão registrados, possuem informação de ambos os íons. Contudo, dependendo da percentagem de dopagem, certos picos de emissão serão mais representativos que outros. Por exemplo, no espectro (b), a

percentagem de dopagem de európio no samário é baixa, o que faz com que as transições mais relevantes sejam a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ centrada em 614 nm , que corresponde ao Eu^{3+} e a ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ centrada em 645 nm do íon Sm^{3+} . Também pode ser observada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para o európio e as transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ para o samário. Ao se aumentar a percentagem de európio (espectro (c)), observa-se que a transição dominante no espectro é a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ enquanto que a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ diminui sua intensidade em quase 50%. Isto mostra que apesar da quantidade do complexo de Eu^{3+} ser baixa, a sua eficiência quântica é maior em comparação àquela do complexo de Sm^{3+} .

Realizando uma ampliação do espectro (c) no intervalo entre 525 nm e 545 nm , observa-se a banda que corresponde à transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ do íon de európio (Figura 88), e que apresenta um comportamento diferente aqueles observados nos outros picos de európio, onde a intensidade de emissão aumenta, com o aumento da percentagem de dopagem. Neste caso, é observado que para um filme com 100% de complexo de európio, a intensidade desta banda é menor em relação a filmes dopados com baixas percentagens de európio ($25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$, $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$).

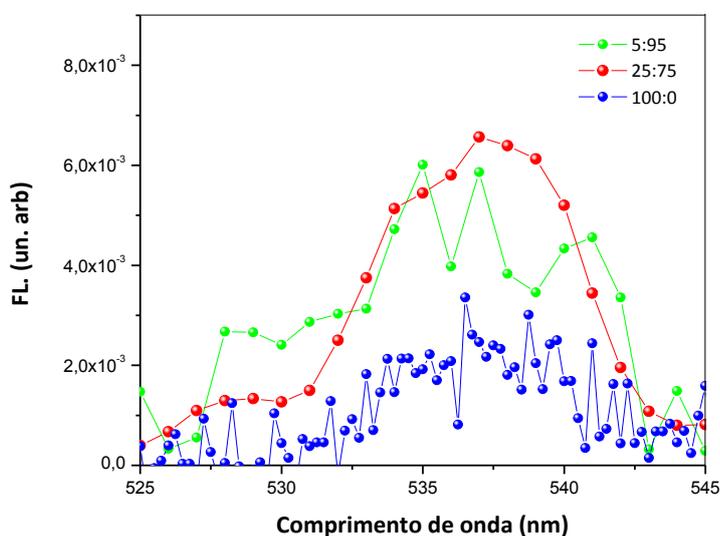


Figura 88. Transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ para filmes finos crescidos pela técnica de deposição térmica de moléculas na fase sólida para uma percentagem de dopagem de $5_{\text{Eu}}:95_{\text{Sm}}$, $25_{\text{Eu}}:75_{\text{Sm}}$ e $100_{\text{Eu}}:0_{\text{Sm}}$.

Este fato pode ser explicado pensando num possível efeito de “quenching” de concentração dos íons de Eu^{3+} . O “quenching” (supressão) de luminescência é

função da separação entre os íons. Por tanto, quando o Eu está presente como dopante na matriz de Sm, a sua emissão aumenta com respeito ao filme puro do complexo de Eu. Este efeito por alguma razão é mais evidente na transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$. O fenômeno está ainda em fase de investigação.

A Figura 89 apresenta o espectro de emissão para filmes finos dopados crescidos pela técnica de co-deposição térmica, com as percentagens seguintes: (a) $0_{Eu}:100_{Sm}$; (b) $5_{Eu}:95_{Sm}$; (c) $25_{Eu}:75_{Sm}$; (d) $100_{Eu}:0_{Sm}$.

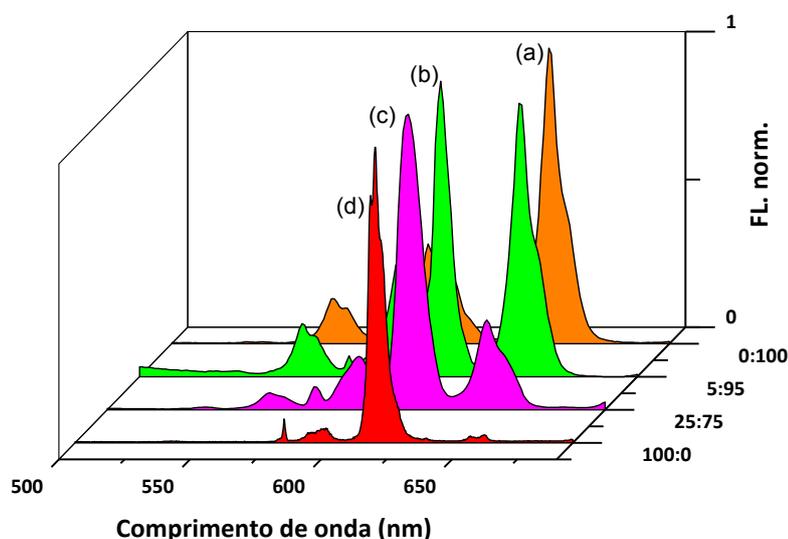


Figura 89. Espectro de emissão, com excitação de 350 nm para filmes finos dopados mediante a técnica de co-deposição térmica para uma percentagem de dopagem de: (a) $0_{Eu}:100_{Sm}$; (b) $5_{Eu}:95_{Sm}$; (c) $25_{Eu}:75_{Sm}$; (d) $100_{Eu}:0_{Sm}$.

Analogamente à técnica de deposição anterior, podem-se observar as transições típicas para os íons Sm^{3+} (espectro (a)) e Eu^{3+} (espectro(d)). Para diferentes percentagens de dopagem do complexo de európio (espectros (b) e (c)), o comportamento do sistema é idêntico ao apresentado anteriormente. Observa-se que para dopagens baixas de $[Eu(tta)_3(dppmo)]$ (espectro (b)) as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do európio e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ do samário, são quase iguais. Para percentagens maiores do complexo de Eu^{3+} , as transições do íon samário vão se tornando cada vez menos intensas, em comparação com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do európio. Porém, se é realizada uma ampliação do espectro no intervalo entre 525 nm e 545 nm , observa-se o mesmo

comportamento obtido com a técnica de deposição exposta anteriormente e que está relacionado com o surgimento da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ do európio (Figura 90).

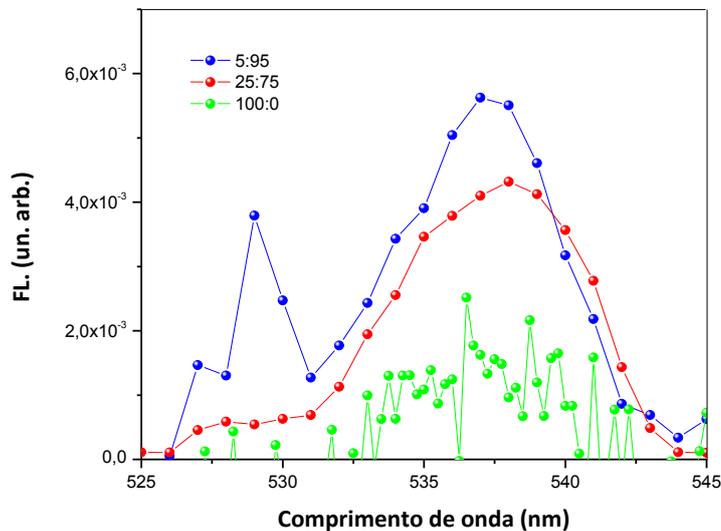


Figura 90. Transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ para filmes finos crescidos pela técnica de co-deposição térmica para uma percentagem de dopagem de $5_{Eu}:95_{Sm}$, $25_{Eu}:75_{Sm}$ e $100_{Eu}:0_{Sm}$.

O método proposto para comparar as duas técnicas de deposição, consiste em calcular a parâmetro $\eta_{Sm/Eu}$ entre as transições hipersensíveis ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do samário e európio respectivamente, para as diferentes percentagens de dopagens utilizadas.

Este parâmetro está definido mediante a expressão:

$$\eta_{Sm/Eu} = \frac{I({}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2})}{I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)} \quad (5-5)$$

A Figura 91 mostra os valores de $\eta_{Sm/Eu}$ em função da percentagem de dopagem do complexo de európio, onde é observada uma variação nos resultados aproximadamente de 6% para cada uma das percentagens utilizadas. Este resultado mostra que as duas técnicas de deposição permitem crescer filmes finos dopados com resultados parecidos.

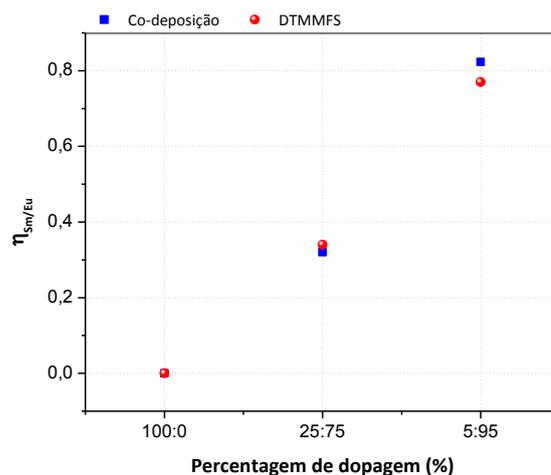


Figura 91. Variação do parâmetro $\eta_{Sm/Eu}$ para as duas técnicas de deposição utilizadas em função da porcentagem de dopagem do complexo de Eu^{3+} . Na legenda do gráfico DTMMFS é Deposição Térmica de Moléculas Misturadas na Fase Solida.

A grande diferença está baseada na forma como é controlada a porcentagem de dopagem da matriz. Assim, para a técnica de deposição térmica de moléculas misturas na fase sólida, é possível ter um controle mais rigoroso da porcentagem do dopante na matriz, tornando-a uma técnica mais confiável.

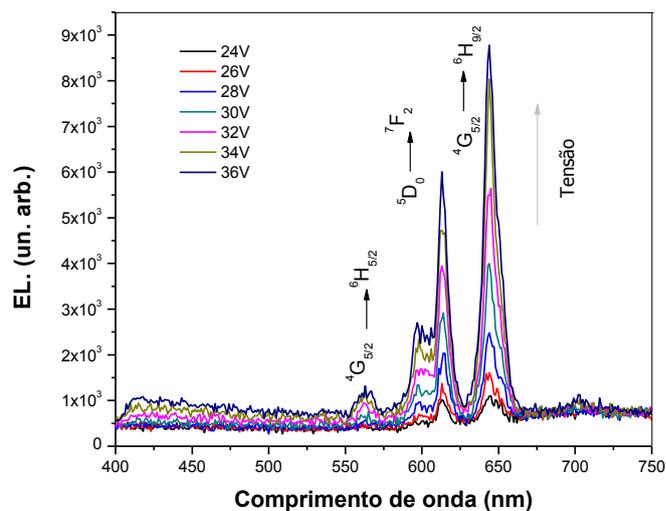
5.2.2. Eletroluminescência

O estudo da eletroluminescência foi realizado utilizando a arquitetura padrão apresentada na seção 5.1.3 junto com a camada emissora formada pelo sistema molecular $X_{Eu}:Y_{Sm}$. O dispositivo fabricado foi:

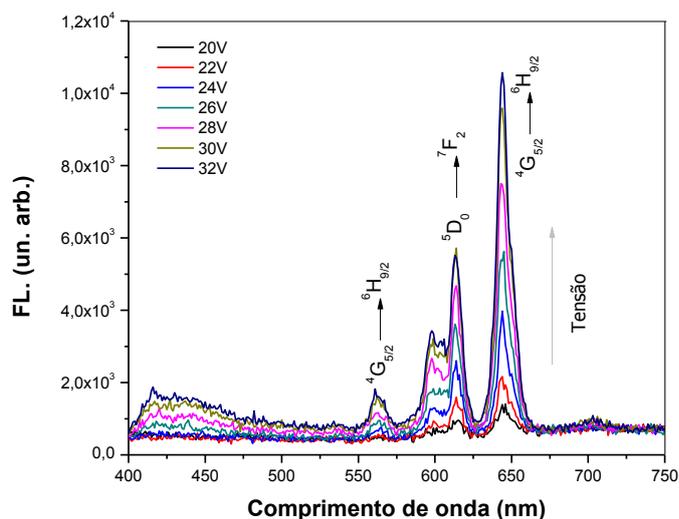
➤ **Dispositivo B:**



A camada emissora será construída pelas técnicas de co-deposição térmica e por deposição térmica de moléculas na fase vapor, com as porcentagens de dopagem de $5_{Eu}:95_{Sm}$ e $25_{Eu}:75_{Sm}$.



(a)

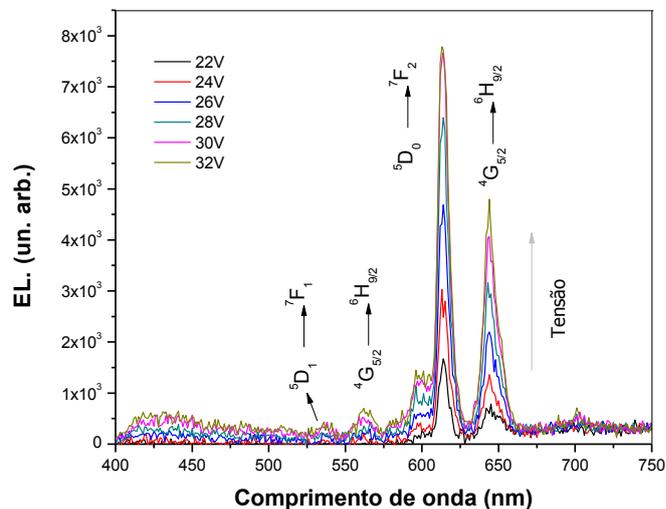


(b)

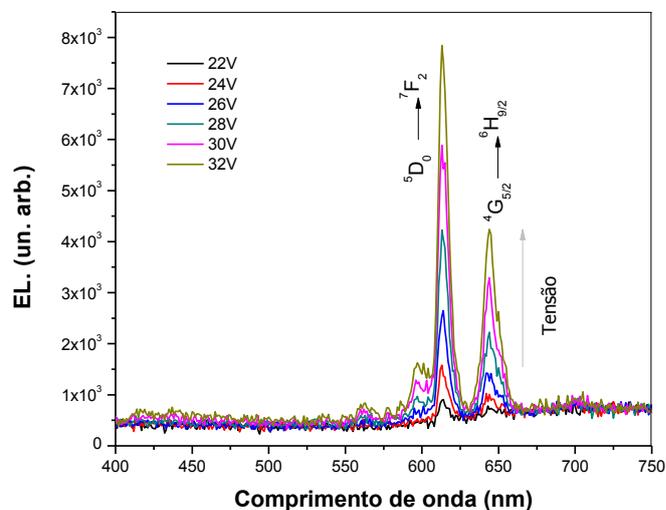
Figura 92. Espectros de eletroluminescência para o dispositivo B em função da tensão aplicada, para uma percentagem de dopagem de $5_{Eu}:95_{Sm}$. A camada emissora foi crescida através das técnicas de (a) deposição de moléculas misturadas na fase sólida e (b) co-deposição térmica.

A Figura 92 apresenta os espectros de eletroluminescência para o dispositivo B com a percentagem de dopagem da camada emissora de $5_{Eu}:95_{Sm}$. Nesta figura podem ser observadas algumas das transições do íon samário e do európio. Por exemplo, para o samário pode ser observada a transição

hipersensível ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ e a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ centradas em 645 nm e 562 nm respectivamente. Para o európio aparece o pico correspondente à transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que ocorre em um comprimento de onda de 614 nm .



(a)



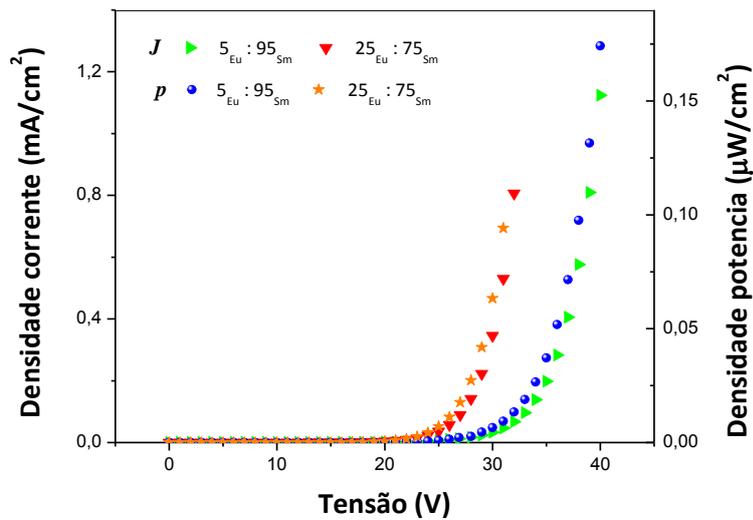
(b)

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.

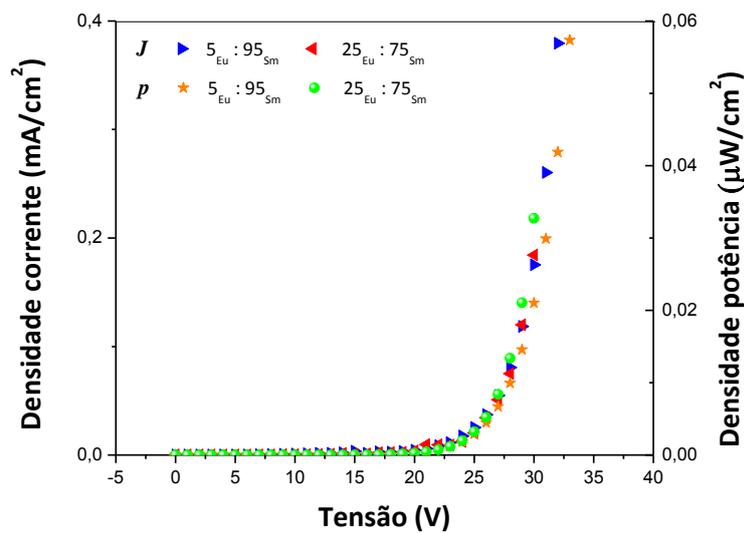
Com o aumento da tensão, observa-se também o aparecimento de uma banda larga no intervalo de 400 nm até 500 nm , que pode ser atribuída à eletroluminescência dos outros compostos presentes no dispositivo. Sua baixa intensidade, em comparação com as outras bandas, mostra que a arquitetura proposta para o dispositivo padrão é adequada para estudar a eletroluminescência destes complexos de terras raras. Neste caso, não foi percebida a banda de emissão do ligante, o que mostra novamente que a transferência de energia é muito eficiente.

Quando é aumentada a percentagem de dopagem da camada emissora do dispositivo B para um valor de $25_{Eu}:75_{Sm}$, os espectros de eletroluminescência são aqueles mostrados na Figura 93, onde a camada emissora foi crescida pelas técnicas de deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida (Figura 93.(a)) e co-deposição térmica (Figura 93.(b)). Observam-se, para ambos os casos, uma série de picos que correspondem a uma mistura de transições eletrônicas dos íons samário e európio. Entre essas transições, podem ser destacadas as transições hipersensíveis $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do samário e európio respectivamente. Além disso, também é possível observar a banda larga no intervalo de 400 nm até 500 nm , atribuída à eletroluminescência dos outros compostos do dispositivo, e a ausência da banda de emissão do ligante.

A Figura 94 apresenta os gráficos de densidade de corrente (J) e densidade de potência (p) vs tensão para o dispositivo B, onde a camada emissora foi crescida pelas técnicas de deposição de moléculas misturadas na fase sólida (Figura 94.(a)) e co-deposição térmica (Figura 94.(b)) com uma percentagem de dopagem de $5_{Eu}:95_{Sm}$ e $25_{Eu}:75_{Sm}$. O comportamento elétrico do sistema é muito parecido àquele comportamento do dispositivo A onde a camada emissora é formada só pelos complexos puros. Todos os dispositivos apresentam o comportamento típico de um diodo, mas funcionam com tensões muito altas, não adequadas para um OLED, isto devido possivelmente a problemas apresentados durante a sínteses dos complexos.



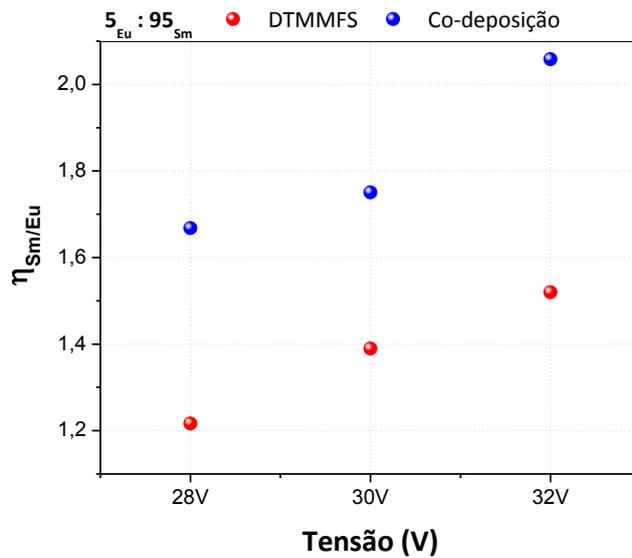
(a)



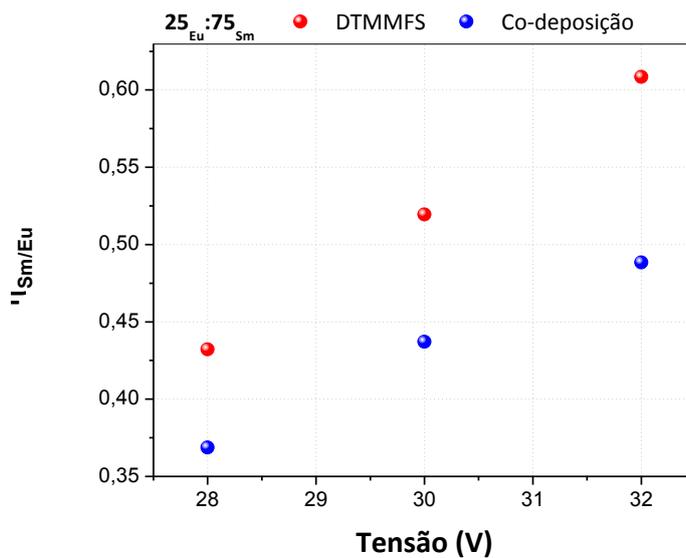
(b)

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.

Para comparar as duas técnicas de deposição calcula-se o parâmetro $\eta_{Sm/Eu}$ (equação (4-5)) em função da tensão aplicada ao dispositivo B, para cada uma das percentagens de dopagem do complexo de európio utilizadas.



(a)



(b)

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.

Na Figura 95.(a) mostram-se os resultados de $\eta_{Sm/Eu}$ para o dispositivo B com uma dopagem da camada emissora de $5_{Eu}:95_{Sm}$. Tomando como referência os dados obtidos através da técnica de deposição térmica de moléculas misturadas

na fase sólida, é observada uma diferença de 33% com respeito aos dados de co-deposição térmica. Quando a percentagem de dopagem da camada emissora é aumentada para $25_{Eu}:75_{Sm}$, como mostrado na Figura 95.(b), essa diferença entre os resultados diminui até 18%. Esta variação de 33% para 18% entre as duas técnicas de deposição pode ser atribuída à forma na qual é controlada a dopagem dos filmes. Assim, para baixas percentagens de dopagem, a taxa de deposição do dopante, utilizada na co-deposição, é da ordem de 0,01 nm/s. Esta taxa é difícil de conseguir com o sistema de deposição utilizado. Quando a percentagem de dopante aumenta, a taxa de deposição muda para valores maiores (~0.1%), proporcionando um controle adequado do material que está sendo depositado.

Observando os valores de $\eta_{Sm/Eu}$ para a fotoluminescência e a eletroluminescência observa-se, por exemplo, que para uma percentagem de dopagem de $5_{Eu}:95_{Sm}$, o valor $\eta_{Sm/Eu} \sim 0,8$ na FL, muda para $\eta_{Sm/Eu} \sim 1,2$ a baixas tensões na EL. Isto mostra que para a FL, a transição mais intensa corresponde à $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do európio. No processo de eletroluminescência, este comportamento muda, tornando a transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ do samário a que apresenta maior intensidade. Com este resultado fica evidente que a resposta de um sistema molecular depende da forma como ele é excitado, e que existem tipos de perturbação que podem popular de formas distintas os diferentes níveis de energia do sistema.

5.2.3. Estudo do efeito da dopagem sobre as propriedades ópticas dos complexos de terras raras.

O estudo do sistema molecular 2 mostrou uma serie de resultados interessantes, referentes à forma na qual e afetada a emissão dos filmes finos dopados em função da percentagem de dopagem utilizada. Entre esses resultados foi observado, por exemplo, que para um filme fino dopado $X_{Eu}:Y_{Sm}$, a intensidade da transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ do íon de Eu^{3+} é maior que quando medida em filmes finos só do complexo de európio. O aumento da intensidade de emissão desta transição, foi explicada evocando uma possível interação entre os íons de terras raras, o que pode ser o indicio de uma transferência de energia intermolecular entre o complexo de samário e o complexo de európio.

A idéia desta seção é então, mostrar que em efeito, no sistema molecular 2 acontecem fenômenos de transferência de energia entre os diferentes

complexos utilizados. Para isto é realizado um estudo da dinâmica dos estados excitados do sistema dopado, através de medições do tempo de vida da transição $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ do samário. Desta forma, mudanças no tempo de vida nesta transição podem mostrar que a população do nível $^4G_{5/2}$ do samário está sendo afetada pela presença do complexo de európio, o que demonstra que em efeito há uma transferência de energia intermolecular entre os complexos.

Para levar a cabo este estudo, foi realizado um sistema multicomponente que permite variar a concentração de európio, mantendo fixa a quantidade de samário, enquanto se monitora o tempo de vida da transição.

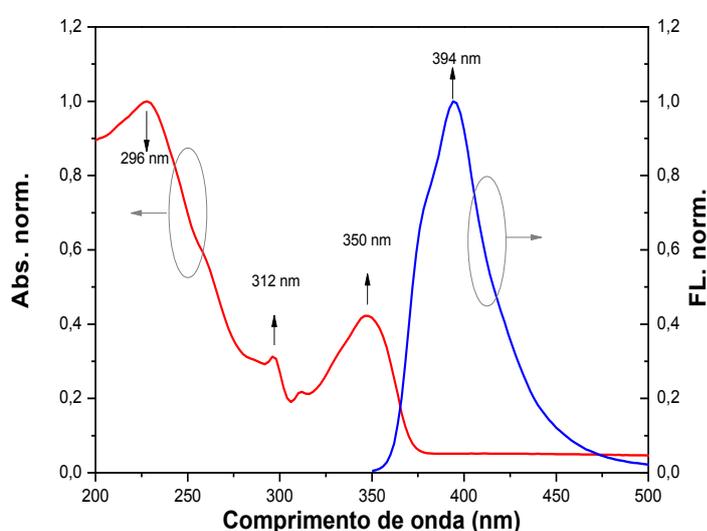
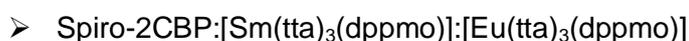


Figura 96. Espectros de absorção e emissão para o composto spiro-2CBP (*2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno*).

O sistema proposto possui a estrutura seguinte:



O spiro-2CBP (*2,7-bis(9-carbazolil)-9,9-spirobifluoreno*) (ver seção 3.1.4) é um composto orgânico amplamente usado em OLEDs como transportador de elétrons e como matriz para compostos fosforescentes, incluindo complexos de terras raras, por apresentar uma eficiente transferência de energia entre a matriz e as moléculas aceitadoras ^[57,90].

A Figura 96 apresenta os espectros de absorção e emissão do composto spiro-2CBP de um filme depositado termicamente em substratos de quartzo com uma espessura de 100 nm. O espectro de absorção apresenta três picos

posicionados em 296 nm, 312 nm e 346 nm, e no espectro de emissão observa-se uma banda larga, a qual possui um máximo de emissão em 394 nm e um ombro em 380 nm aproximadamente. Comparando o espectro de emissão do spiro-2CBP, com o espectro de absorção para um filme dopado com 25% wt de európio em 75% wt de samário ($25_{Eu}:75_{Sm}$) como mostrado na Figura 97, se observa uma superposição destes espectros na região sombreada, indicando que entre eles pode existir uma eficiente transferência de energia (seção 2.4.1).

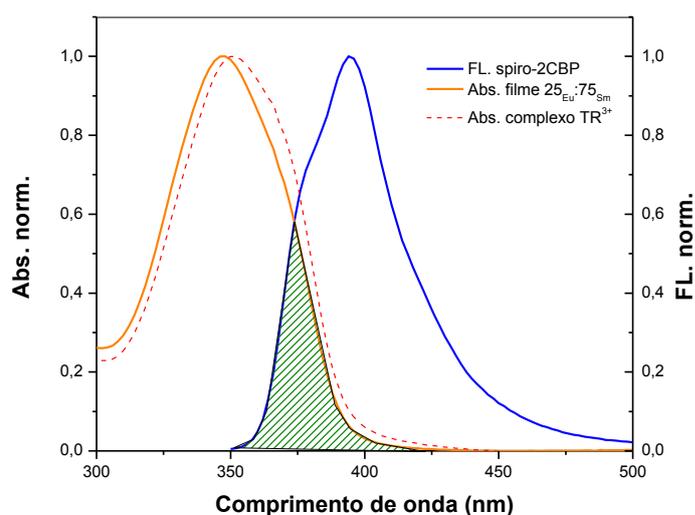


Figura 97. Superposição dos espectros de absorção dos complexos $[TR^{3+}(tta)_3(dppmo)]$, e de emissão do spiro-2CBP.

Para fabricar este sistema multicomponente foram utilizadas, simultaneamente, as técnicas de deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida e de co-deposição térmica.

Este procedimento permite realizar um filme dopado com três componentes moleculares, como apresentado na Figura 98. Nesta figura, mostra-se como é a distribuição dos diferentes compostos ao serem utilizados. Assim, na posição 1 (corresponde ao cadinho 1), é colocada a matriz (spiro-2 CBP) e na posição 5 (corresponde ao cadinho 5) é realizada a mistura na fase sólida dos complexos $[Sm(tta)_3(dppmo)]$ e $[Eu(tta)_3(dppmo)]$, com a percentagem de dopagem desejada. Desta forma, é possível fazer a co-deposição térmica entre o spiro-2CBP e o sistema molecular 2.

A percentagem de dopagem do sistema molecular 2 na matriz de spiro-2CBP é mantida constante em um valor de 10%, controlada mediante as taxas de

deposição. O sistema dopante (sistema molecular 2) mantém fixa a massa de samário em 20 mg, calculando a massa de európio, para obter percentagens de 5% (1 mg), 15% (3 mg), 25% (5 mg) e 50% (10 mg). A nomenclatura usada para especificar as percentagens é spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu], ou seja, a matriz de spiro-2CBP é dopada com 10% do sistema molecular 2, que apresenta uma percentagem de dopagem do complexo de Eu^{3+} de x% wt, calculado a partir de uma massa fixa de samário de 20 mg.

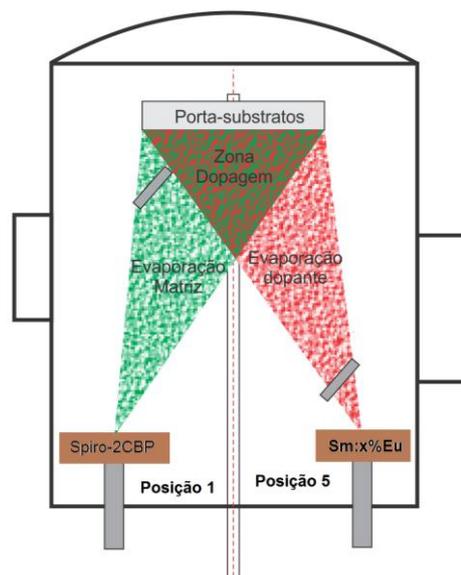


Figura 98. Esquema de deposição utilizado na fabricação do sistema multicomponente spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu].

A Figura 99 apresenta os espectros de emissão do sistema multicomponente, para percentagens de európio de (a) 0% wt (b) 5% wt, (c) 15% wt, (d) 25% wt, (e) 50% wt. Observa-se que para o filme co-depositado spiro-2CBP:10%[Sm:0%Eu] (Figura 99.(a)), os picos obtidos no espectro, correspondem ao íon Sm^{3+} , onde a transição mais intensa é a ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (645 nm). Ao aumentar a percentagem de Eu^{3+} , é possível registrar, além dos picos de samário, algumas transições do európio, como por exemplo, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, entre outras. Este resultado está em concordância com os resultados obtidos na seção 5.2.1.

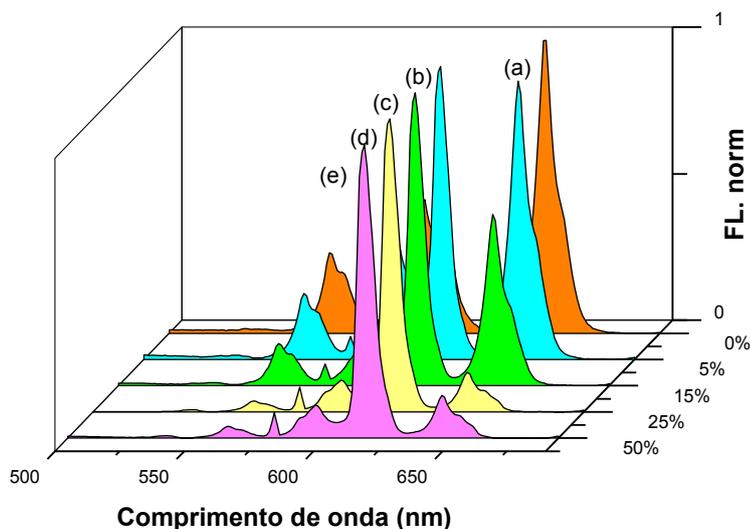


Figura 99. Espectros de fotoluminescência ($\lambda_{exc}=350nm$) para filmes finos de spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu] os quais apresentam uma percentagem de európio de: (a) 0% wt, (b) 5% wt, (c) 15% wt, (d) 25% wt, (e) 50% wt.

Ampliando a região do espectro, no intervalo de 525 nm até 550 nm, novamente é observada a transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ centrada em 536 nm.

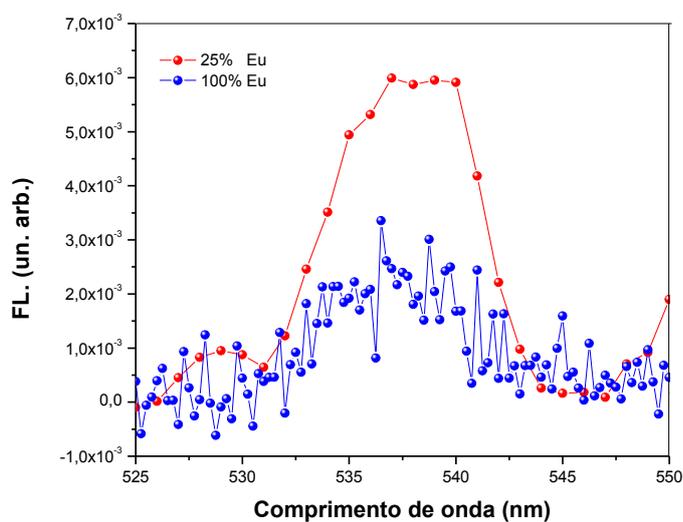


Figura 100. Ampliação do espectro de emissão para o filme dopado spiro-2CBP10%[Sm:25%Eu] e o filme depositado de $[Eu(tta)_3(dppmo)]$.

A Figura 100 compara as intensidades desta transição para um filme dopado de spiro-2CBP10%[Sm:25%Eu] e um filme puro de [Eu(tta)₃(dppmo)]. Observa-se que a intensidade desta transição aumenta na presença do íon samário. A medição do tempo de vida, é realizada para filmes de spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu], utilizando uma excitação do sistema de 350 nm e monitorando a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ em 645 nm. As concentrações de európio usadas foram de 0% wt, 5%wt, 15%wt, 25% wt e 50% wt, todas elas medidas com relação à massa de samário que é de 20 mg. Os resultados são apresentados na Figura 101, onde se mostra a variação do tempo de vida (τ) da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ em função da percentagem de európio.

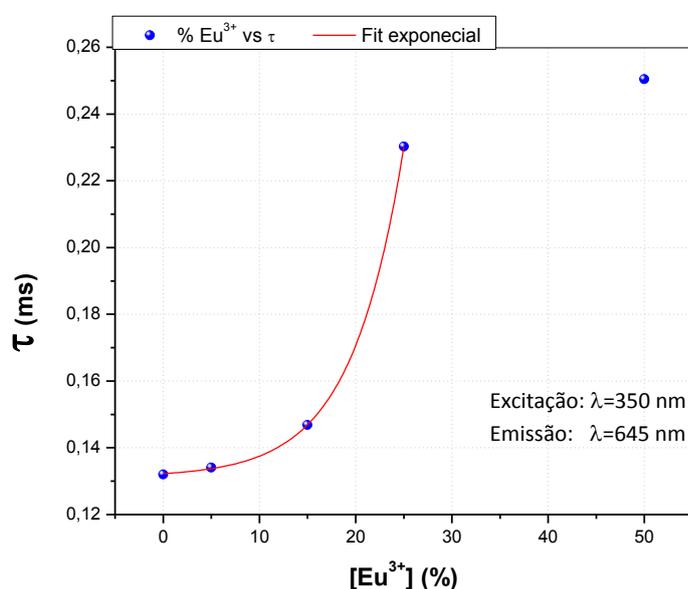
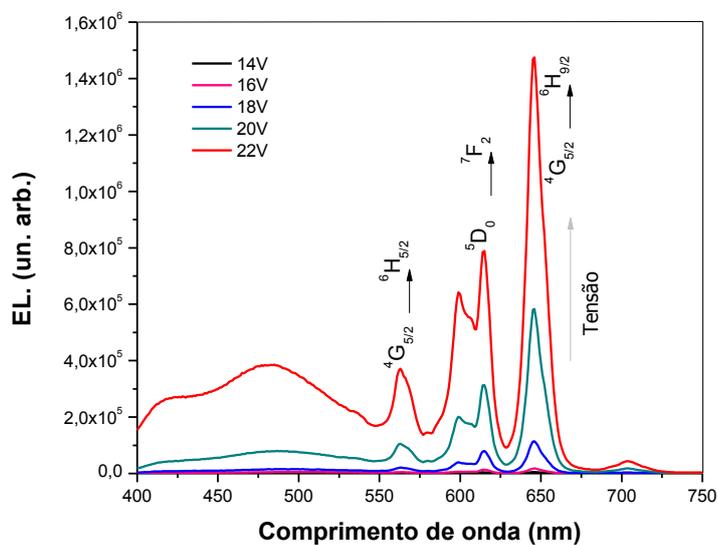


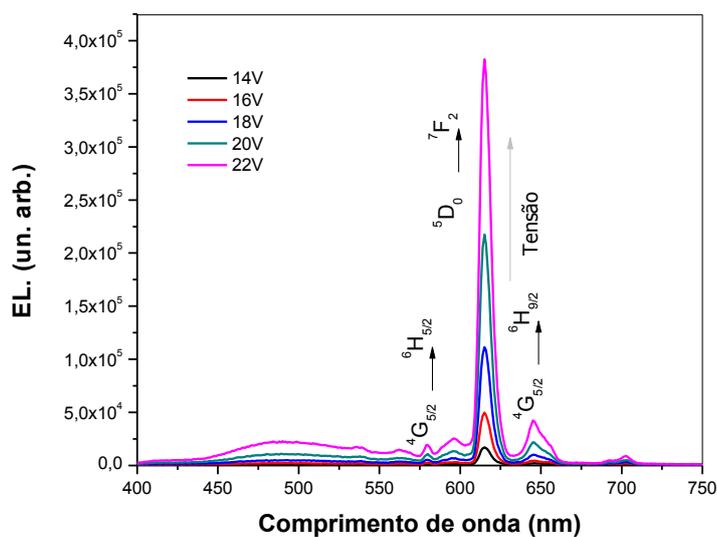
Figura 101. Variação do tempo de vida (τ) da transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ no complexo de samário em função da percentagem de dopagem do complexo de Eu^{3+} .

Para uma percentagem de dopagem de 0% do complexo de európio, o tempo de vida obtido corresponde aquele do estado excitado ${}^4G_{5/2}$ do samário. Ao aumentar quantidade de európio, este valor vai aumentando, até alcançar certa concentração de saturação de európio, onde não haverá mais mudanças no valor do tempo de vida. Esta variação no tempo de vida do samário com a presença do európio sugere a abertura de novas trajetórias de relaxação não radiativas entre estados excitados dos íons Sm^{3+} e Eu^{3+} . Desta forma, é possível imaginar a existência de uma transferência de energia intermolecular entre os

5.2.3.1. EL do sistema spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu]



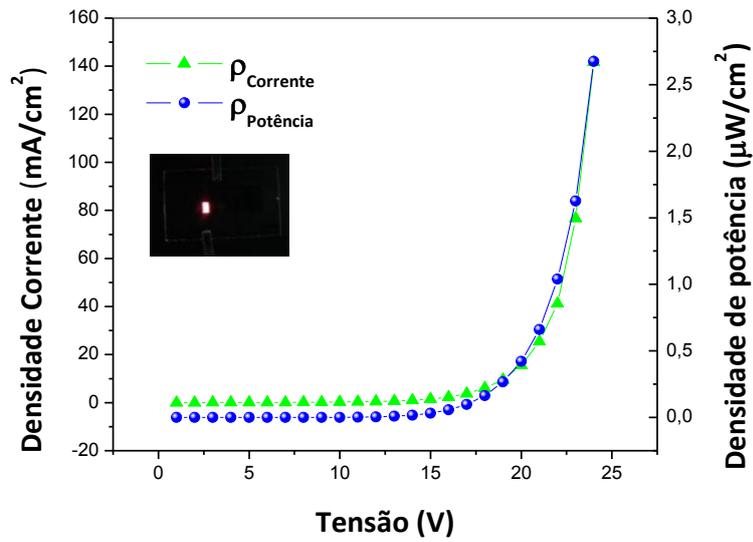
(a) Camada emissora spiro-2CBP:10[Sm:5%Eu]



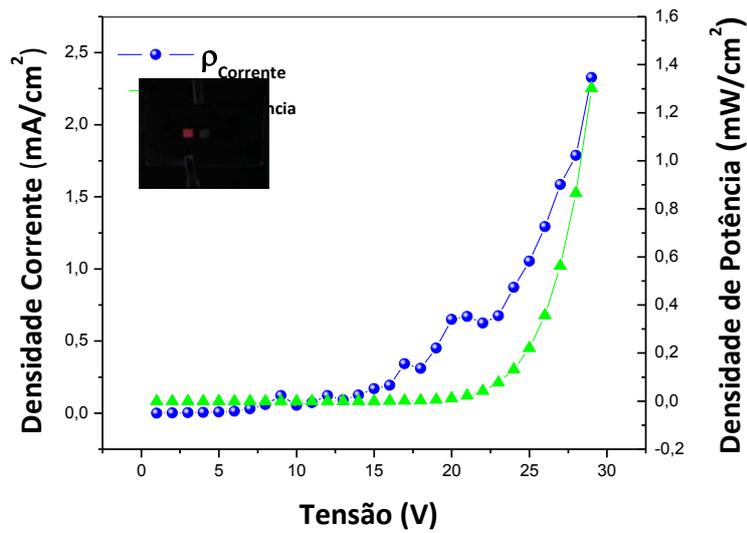
(b) Camada emissora spiro-2CBP:10[Sm:25%Eu]

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.

A caracterização elétrica do sistema spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu] com x igual a 5% e 25%, é realizada utilizando o mesmo como camada emissora em um OLED com a estrutura seguinte:



(a)



(b)

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].

Dispositivo C:

ITO/β-NPB(40)/spiro-2CBP:10%[Sm:x%Eu](60)/BCP(10)/Alq₃(30)/Al

Os espectros de eletroluminescência obtidos para este dispositivo são apresentados na Figura 103. Pode se observar, por exemplo, que na Figura 103.(a), onde a camada emissora está dopada com 5% do complexo de Eu^{3+} , o pico de maior intensidade corresponde à transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ do íon samário, como obtido na seção 5.2.2. Também puderam ser registradas claramente as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do európio e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$. Para os espectros da Figura 103.(b), onde a camada emissora apresenta uma percentagem de dopagem do complexo de Eu^{3+} de 25%, observa-se que o pico que corresponde à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ do európio possui a maior intensidade no espectro. Também são registradas facilmente as transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$. Além das transições atribuídas aos íons de terra rara, nos dois espectros aparece uma banda larga no intervalo de 400 até 550 nm. Esta banda pode corresponder à eletroluminescência das outras camadas do dispositivo, inclusive a matriz e os ligantes.

Na Figura 104 são apresentados os gráficos de densidade de corrente (J) e densidade de potência (p) vs tensão para o dispositivo C usando como camada emissora os sistemas spiro-2CBP:10%[Sm:5%Eu] (Figura 104.(a)) e spiro-2CBP:10%[Sm:25%Eu] (Figura 104.(b)). Do gráfico observa-se que no início da eletroluminescência, a tensão é da ordem de 12V, e que o dispositivo apresenta um comportamento típico de diodo. As fotos dos dispositivos obtidos estão inseridas nas figuras.