

## 8

**Conclusões**

Uma vez que ao longo dos capítulos desta tese as discussões e conclusões foram sendo apresentadas em conjunto com os resultados experimentais, cabe aqui tecer algumas considerações e perspectivas deste trabalho.

O trabalho desenvolvido nesta tese está inserido no âmbito da pesquisa das propriedades de materiais orgânicos moleculares para aplicações em dispositivos orgânicos eletroluminescentes, (OLEDs). Visou-se ao longo deste projeto a fabricação e caracterização de protótipos de OLEDs tentando uma ligação dos conhecimentos nas áreas de filmes finos, caracterização de novos materiais e componentes fotônicos, buscando também o desenvolvimento de modelos para compreender o mecanismo e a dinâmica interna de funcionamento dos diversos dispositivos eletroluminescentes fabricados.

Para a produção destes dispositivos foram aprendidas e empregadas várias técnicas de deposição de filmes finos, tais como deposição térmica resistiva, pulverização catódica assistida por plasma (*rf-magnetron-sputtering*) e *spin-coating*. Para a caracterização de filmes finos e dispositivos emissores de luz, estudaram-se os mecanismos pelos quais estes dispositivos funcionam a fim de determinar seus limites práticos e operacionais.

Em particular, o trabalho foi centrado na utilização dos complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras, como materiais emissores de luz na região do visível. O interesse nos complexos organo-metálicos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras está basicamente associados com suas extraordinárias propriedades espectroscópicas.

É indispensável mencionar que a elaboração de tais complexos requer métodos e estratégias de síntese, como base para o processamento de materiais para aplicações fotônicas. Desta forma, não seria possível o desenvolvimento desse trabalho não fosse a profícua colaboração com os vários grupos de Química, responsáveis pelo surgimento recente de novas estruturas, cujas mudanças numa escala molecular ou nanométrica influenciam diretamente nas características macrométricas do dispositivo, de modo a responder a requerimentos específicos para uma variedade de aplicações usadas em

optoeletrônica. Podemos, então afirmar que esta tese se coloca dentro da nova área da nanotecnologia.

A emissão intensa e eficiente obtida à temperatura ambiente para os complexos  $\beta$ -dicetonatos é uma característica inovadora que enfatiza o potencial tecnológico destes materiais para o uso em aplicações fotônicas compatíveis com a tecnologia do silício, onde é exigida a sintonia fina da cor da emissão. Com base em resultados experimentais, foi possível demonstrar que ambas as emissões (FL e EL) são mediadas pelo efeito antena. Ademais, as propriedades espectroscópicas dos compostos, investigadas por espectroscopia de absorção e fotoluminescência, mostraram que os mesmos apresentam alta absorção na região UV-Vis e exibem intensa luminescência nas regiões verde (complexos com  $Tb^{3+}$ ) e vermelha (complexos de  $Eu^{3+}$ ). O mecanismo de transferência via éxcitons de tripleto da molécula  $\beta$ -dicetona foi sugerido como estando subjacente à emissão associada aos íons Lantanídeos.

O complexo  $Eu(bmdm)_3(tppo)_2$ , (sistema 1), apresentou linhas estreitas e finas na região espectral do vermelho e com elevada pureza de cor, ou seja, os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência não apresentam bandas largas oriundas dos ligantes, evidenciando uma eficiente transferência de energia intramolecular dos níveis excitados dos ligantes  $\beta$ -dicetonatos para o íon  $Eu^{3+}$ . Esses espectros exibiram somente as bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) e são dominados pela banda correspondente à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . Todas as transições estão desdobradas no máximo em  $(2J+1)$  componentes, indicando a presença de um único ambiente químico ao redor do íon  $Eu^{3+}$ .

Durante todo este trabalho, foram observados, em alguns casos, dois canais de luminescência indesejados. Primeiro, a luminescência associada aos ligantes, devido à existência de canais de desexcitação radiativa dos estados de singleto e/ou tripleto dessas moléculas. Este processo é responsável pelo surgimento de efeitos como a eletrofosforescência vista nos compostos bi- e trinucleares (sistema 2). Apesar de indesejável, neste caso em particular, foi possível reverter este efeito, visto que a emissão de luz branca é extremamente importante do ponto de vista tecnológico. Segundo, a luminescência de compostos de camadas adjacentes, como é o caso, por exemplo, da luminescência do NPB, visto em alguns dos dispositivos fabricados. Este tipo de emissão indesejada tem sido investigada como sendo uma questão de ajuste da arquitetura das várias camadas.

A observação de emissões intra-4f do Térbio (sistema 3), à temperatura ambiente, dá indícios de que a eficiência da emissão do íon terra-rara é aumentada face ao aumento do número de  $\beta$ -dicetonas coordenadas na molécula, contribuindo para uma diminuição dos canais de desexcitação, além de promover a transferência de uma maior quantidade de energia para o íon central, como resultado direto do aumento do número de absorvedores-doadores.

Em geral, os OLEDs fabricados com os complexos  $\beta$ -dicetonatos de terras-raras mostraram boa estabilidade no funcionamento eletroluminescente, com uma durabilidade em seu desempenho por horas de funcionamento contínuo, sem nenhum tipo de proteção (encapsulamento). Além disso, no curso da tese demonstramos em várias ocasiões, que estes complexos podem ser utilizados como camadas emissoras e/ou como transportadores de elétrons.

Os dispositivos EL foram caracterizados com base nas curvas da tensão aplicada (V) contra corrente (A) e as cores emitidas por cada dispositivo foram avaliadas através da determinação das coordenadas (x,y) do diagrama de cores CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*). Utilizando análises eletroquímicas combinadas com medidas ópticas, realizadas nos materiais em forma de filme, foi possível determinar os níveis de energia para a injeção de portadores, os quais indicam a melhor estrutura e a função do material analisado no OLED.

Para alguns dos OLEDs fabricados, foi possível realizar medidas elétricas mais acuradas. Nestes casos, foi demonstrado que o processo de transporte dos portadores de carga pode ser descrito utilizando o modelo de transporte limitado por armadilhas (TCL), já que as curvas características da densidade de corrente em função da tensão podem ser modeladas pela relação  $j \propto V^{m+1}$ .

Infelizmente, para a maioria dos dispositivos estudados aqui, a luminância não pode ser medida diretamente com o luminômetro portátil adquirido recentemente em nosso laboratório e por isso para os primeiros OLEDs fabricados, sistemas 1 e 2, essa grandeza era estimada com base em alguns cálculos e em dados da literatura, conforme descrito no capítulo 5. A luminância pode ser estimada levando em consideração que para um diodo orgânico com o Alq<sub>3</sub> como emissor, uma Irradiância de 0,1 mW/cm<sup>2</sup> é equivalente a 100 cd/m<sup>2</sup>, o que corresponde a um OLED visível à luz ambiente. Aplicando essa aproximação ao OLED mais intenso fabricado neste trabalho, esse cálculo retorna uma Luminância de ~50 cd/m<sup>2</sup> com uma eficiência quântica externa

$\eta_{\text{ext}} \approx 0,05$  cd/A, que está longe das eficiências dos OLEDs comerciais (da ordem de 10 cd/A), mas que é razoável no caso da pesquisa.

De forma global, todos os sistemas estudados até o momento podem ter sua eficiência quântica externa melhorada mas, para isto, seria importante realizar um trabalho sistemático de otimização das espessuras, uma criteriosa escolha das camadas transportadora de elétrons e de buracos e a eventual substituição do catodo de Al por um material, ou liga, com uma função trabalho mais baixa, como o Ca ou Mg.

Foi visto que muitos problemas tecnológicos relacionados à eficiência e ao tempo de vida dos dispositivos ainda não estão completamente entendidos e demanda investigações sobre fenômenos de degradação da estrutura dos compostos orgânicos. Observou-se que em contínua operação os dispositivos, quando sob tensão aplicada e em contato com a umidade, a luz e a atmosfera ambiente, se degradam. A luz combinada com o oxigênio causa um efeito de fotodegradação na estrutura dos compostos orgânicos.

O presente trabalho pretendeu contribuir para o entendimento de alguns dos efeitos prejudiciais ao seu desempenho. Foram realizados alguns experimentos de fotoabsorção e fotoemissão nas linhas SGM e TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron a fim de avaliar de forma acelerada os processos de fotodegradação de vários compostos orgânicos usados na construção de OLEDs. Os resultados mostraram que a técnica espectroscópica empregada neste trabalho pode ser utilizada para se investigar a estrutura eletrônica, bem como a fotodegradação de compostos orgânicos usados na fabricação de OLEDs. A perda de N (e também de O) provavelmente interrompe a condução de carga em moléculas como Alq<sub>3</sub> e MTCD, devido à quebra do sistema  $\pi$  conjugado e conseqüentemente leva à perda da eficiência do dispositivo.

Por fim, utilizando os conhecimentos sobre a degradação dos compostos orgânicos e a espectroscopia de fluorescência, mostramos a possibilidade de se construir um dosímetro de radiação ultravioleta portátil e de uso pessoal usando um OLED, cuja eletroluminescência é sensível à radiação UV. Estes resultados complementaram um trabalho já iniciado em nosso grupo, através de uma cooperação no âmbito da RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), que gerou uma patente de idéia (PI0203053-5).

Para trabalhos futuros sugerimos a continuidade da pesquisa em sistemas  $\beta$ -dicetonatos, explorando também a coordenação com outros íons terras-raras. Em particular, podemos citar:

- a) O uso de um composto como Túlio (Tm) para emissões no azul.
- b) Para os sistemas binucleares, se pode pensar em uma investigação mais detalhada e focada no entendimento do efeito de eletrofosforescência presente nestes sistemas.
- c) Investir nos estudos de dispositivos OLEDs baseados na mistura trinuclear (Tm, Tb e Eu) com diferentes concentrações de cada íon.
- d) Aprofundar os estudos com os compostos tetrakis( $\beta$ -dicetonatos) de terras-raras. Procurar estudar outros sistemas, coordenados com outros cátions, tais como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  etc e/ou outros TR (Tm, Tb, Eu, etc).
- e) Dar continuidade aos trabalhos relacionados aos mecanismos de degradação dos compostos orgânicos é de vital importância para o prolongamento do tempo de operação dos dispositivos, evitando, principalmente, efeitos de oxidação e fotooxidação de suas camadas ativas.

Como resultado desta tese, além da patente de idéia, mencionada acima, até o momento já foram publicados 8 trabalhos em revistas indexadas, e outros quatro estão em fase de preparação.