

5 Conclusões e perspectivas

O desenvolvimento da optoeletrônica como uma das áreas mais promissoras dos próximos anos estimulou a pesquisa de materiais emissores de luz, e os complexos beta-dicetonatos de terras-raras, tema desta dissertação, desempenham um importante papel neste setor. Graças à sua estrutura atômica, os íons TR^{3+} apresentam propriedades espectroscópicas únicas, e seus complexos possuem diversas aplicações científicas e tecnológicas.

Este trabalho apresenta o estudo de três complexos tetrakis beta-dicetonatos de európio: $Li[Eu(dbm)_4].4H_2O$, $TMPip[Eu(dbm)_4]$ e $Morf[Eu(dbm)_4]$. Todos eles foram caracterizados à temperatura ambiente por técnicas como absorção óptica, fotoluminescência estacionária (PL) e voltametria cíclica. Já os dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados nestes materiais e fabricados por evaporação térmica resistiva foram caracterizados eletro-opicamente.

A forte absorção dos complexos beta-dicetonatos no ultravioleta próximo evidencia que as bandas observadas nos espectros de absorbância não podem ser provenientes das transições eletrônicas f-f ou f-d dos íons terras-raras, que em geral são facilmente sobrepostas. Elas são referentes à absorção dos ligantes dbm, que por efeito antena, transferem para o íon európio a energia obtida com grande eficiência. Os espectros de PL destes materiais apresentaram as linhas características de emissão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-3}$ do íon európio e não exibiram bandas relativas à emissão do ligante, também sugerindo uma transferência de energia eficiente para o íon terra-rara.

Comparações entre os espectros de PL dos materiais na forma de pó e de filme fino indicaram prováveis mudanças na estrutura dos compostos $TMPip[Eu(dbm)_4]$ e $Morf[Eu(dbm)_4]$. Uma das possibilidades é que durante o aquecimento houve a liberação do cátion presente inicialmente no material e a liberação de um dos quatro ligantes beta-dicetonatos do composto, dando origem ao complexo tris beta-dicetonato de európio $[Eu(dbm)_3]$. Supõe-se também que ou este cátion Q^+ liberado ($Q^+ = Morf^+$ ou $TMPip^+$) tenha formado um sal com o ligante dbm, dando origem à espécie $[Qdbm]$, ou que cada uma das partes liberadas tenham dado origem às suas respectivas espécies neutras

dibenzoilmetano e morfolina ou 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Acredita-se que no caso do complexo $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ não ocorra degradação durante a deposição, mas somente liberação de água.

Para avaliar a hipótese de formação da espécie tris foram realizadas comparações entre os espectros de PL dos filmes finos do complexo tris beta-dicetonato de európio $[\text{Eu}(\text{dbm})_3(\text{dms})]$ e dos complexos tetrakis Morf $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$ e TMPip $[\text{Eu}(\text{dbm})_4]$. A semelhança observada entre os espectros nos leva a crer que a degradação térmica dos complexos tetrakis de fato está dando origem ao complexo tris beta-dicetonato. Os resultados obtidos nas análises de TG/FTIR reforçam esta hipótese, indicando que ocorre degradação destes materiais abaixo da temperatura de deposição.

Os OLEDs bicamada produzidos e que continham complexos de európio atuando simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons apresentaram em seus espectros os picos relativos às transições do íon Eu^{3+} . Ao mesmo tempo, notou-se a presença de uma banda de baixa intensidade, porém larga e centrada em aproximadamente 530nm, cujas análises indicam provavelmente estar relacionada aos ligantes, que possuem emissões que contribuiriam neste comprimento de onda aproximadamente. Não foi possível obter medidas de potência luminosa para os OLEDs bicamada.

Uma nova configuração de OLED foi então testada, a multicamada, acrescentando-se uma camada bloqueadora de buracos e uma transportadora de elétrons. Com a nova estrutura utilizada foi possível aprimorar o funcionamento dos dispositivos, cujas emissões passaram a ser visíveis a olho nu e a potência luminosa pôde finalmente ser medida. No entanto, observou-se uma mudança no espectro de EL, que passou a exibir uma banda larga centrada em 480nm. O estudo realizado para investigar a origem desta banda mostrou que ela é proveniente da emissão da camada de BCP, utilizada como bloqueadora de buracos.

Para que fosse possível estudar a pureza de cor das emissões dos três OLEDs multicamada fabricados foram traçados os diagramas de cromaticidade do CIE, a partir dos espectros de EL. A banda espúria de BCP presente em nesses espectros foi superestimada durante o cálculo dos valores das coordenadas X e Y do CIE, sendo necessário corrigir a intensidade das curvas obtidas em função da resposta do equipamento para diferentes comprimentos de onda.

Pode-se concluir que o complexo $\text{Li}[\text{Eu}(\text{dbm})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é o que apresenta a maior pureza de cor entre os três materiais estudados. O complexo

Morf[Eu(dbm)₄] foi o que apresentou os maiores valores de potência luminosa e menores tensões de trabalho, apesar de possuir uma pureza de cor menor que o complexo com cátion Li⁺. O complexo TMPip[Eu(dbm)₄] é o menos eficiente em converter a energia elétrica aplicada em potência luminosa.

Neste trabalho foi possível caracterizar os complexos tetrakis utilizados e os filmes finos produzidos por diversas técnicas, além de fabricar dispositivos com alta pureza de cor, ainda que com baixa potência luminosa. Atualmente existem poucos estudos sobre complexos tetrakis, de forma que este trabalho é uma contribuição importante acerca das características destes materiais, principalmente no que diz respeito à estabilidade térmica.

Para a continuidade desta linha de pesquisa, pode-se sugerir como trabalhos futuros:

- O estudo de dispositivos com novas arquiteturas ou com diferentes materiais a fim de produzir OLEDs com complexos beta-dicetonatos de európio com uma menor influência da banda de BCP, ou se possível, sem a presença da mesma;
- Aprimorar a potência luminosa dos dispositivos fabricados;
- Determinar qual a espécie formada durante a deposição dos compostos Morf[Eu(dbm)₄] e TMPip[Eu(dbm)₄], que sofreram degradação térmica;
- Testar complexos tetrakis mais estáveis termicamente;
- Testar novos complexos tetrakis baseados em íons terras-raras diferentes do európio, tais como túlio ou térbio, visando a emissão em outras cores que não o vermelho.