

## 6 Conclusões

### 6.1. Conclusões

Os objetivos principais, em especial os resultados referente à implantação, caracterização e teste da técnica de co-deposição térmica, foram alcançados em sua totalidade, concluindo os seguintes pontos.

- A implantação da técnica de co-deposição térmica nos laboratórios do grupo aumentou o número de possibilidades para o crescimento de filmes orgânicos e para a fabricação de diferentes tipos de dispositivos. Cabe frisar também, que esta técnica já foi utilizada para uma dissertação de mestrado e está sendo utilizado numa tese de doutorado e numa outra dissertação de mestrado.
- A técnica de co-deposição permitiu, também, o desenvolvimento de uma metodologia usando fluorescência de raios X (*XRF*) e retro-espalhamento de Rutherford (*RBS*) para estabelecer com precisão a concentração do dopante  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  nos filmes finos co-depositados termicamente. Desta forma, a partir dos dados absolutos da medida *RBS* em um sistema de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{CuPc}$  foi possível construir um gráfico de calibração, que permite determinar a concentração de dopante através dos obtidos por *XRF*.
- Através desta metodologia foi possível determinar a concentração efetiva dos diversos dopantes, dentro das matrizes: Spiro2-CBP e TcTa usadas na fabricação dos diversos *PHOLEDs* deste trabalho.
- Através das análises dos filmes co-depositados de  $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]:\text{Spiro2-CBP}$  e utilizando, também, as análises *FTIR* foi possível avaliar a reprodutibilidade da técnica de co-deposição.
- O uso da microscopia eletrônica de transmissão no modo *STEM* e as linhas de energia (*EDS*) característicos do Irídio, auxiliaram na compreensão da distribuição do complexo de Ir no filme.

Para fabricar dispositivos orgânicos mais eficientes foi implementada a técnica de vibração do substrato que permite melhorar a morfologia e/ou a homogeneidade dos filmes orgânicos fornecendo resultados promissores para à

aumento da eficiência dos *OLEDs*. Os resultados oriundos do uso desta técnica podem ser assim resumidos:

- A partir das análises de filmes depositados de Alq<sub>3</sub>, β-NPB e dos filmes co-depositados termicamente de [Ir(ppy)<sub>3</sub>] dopado em Spiro2-CBP foi possível evidenciar as alterações na morfologia através da rugosidade (análises *AFM*), e da homogeneidade da distribuição do dopante dentro da matriz através da microscopia eletrônica de transmissão.
- Através da instalação da técnica de vibração na nossa evaporadora térmica e com frequência de vibração na faixa das centenas dos Hz, conseguimos obter uma melhoria da qualidade da morfologia e da homogeneidade dos filmes finos sem aumento da temperatura do substrato.
- A morfologia do filme teve impacto direto sobre o desempenho dos dispositivos, como pode ser verificado nos *OLEDs* fabricados (ITO/CuPc/β-NPB/Alq<sub>3</sub>/Al) utilizando esta técnica. Obtivemos um aumento de luminosidade de 173 para 352 cd/m<sup>2</sup>, em comparação aos mesmos *OLEDs* fabricados sem o uso da técnica, o que corresponde a um aumento de cerca de 40% na eficiência do dispositivo.

Na fabricação de *OLEDs* é frequente o uso de compostos fluorescentes, que são receptores de éxcitons singleto. Para melhorar a eficiência da eletroluminescência dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes (*OLEDs*), houve o uso de complexos fosforescentes, utilizam éxcitons singleto e tripleto. Estes complexos foram utilizados como dopantes dentro de uma matriz orgânica, permitindo um aumento da eficiência externa do dispositivo. Os resultados alcançados com o uso destes complexos podem ser assim resumidos:

- Caracterização do novo complexo [Cis-Ir(tpzp)<sub>2</sub>pic] com emissão verde (542nm) que demonstrou ser uma molécula polar com estabilidade óptica e térmica. Este complexo é denominado emissor fosforescente por ter decaimentos radiativos não permitidos (singleto – tripleto) e por ter tempos de decaimento na faixa dos microssegundos ( $\tau_1 = 0,62\mu\text{s}$  e  $\tau_2 = 4,13\mu\text{s}$ ).
- Na fabricação dos *PHOLEDs* baseados nos íons Ir<sup>3+</sup> mostramos, por meio da análise da eficiência (lm/W), a importância da dopagem do complexo na matriz orgânica. No caso do complexo [Ir(tpzp)<sub>2</sub>pic] obtivemos um aumento na eficiência de 6,3 e 13,7lm/W, para os sistemas [Ir(tpzp)<sub>2</sub>pic]:Spiro2-CBP e [Ir(tpzp)<sub>2</sub>pic]:TcTa, respectivamente. O aumento é significativo quando comparado com a eficiência de 0,11lm/W do *PHOLED* de [Ir(tpzp)<sub>2</sub>pic] puro.

- Determinamos que no caso dos complexos de  $\text{Ir}^{3+}$  os melhores valores da concentração encontram-se na faixa 13-15% em peso. No caso dos complexos de íons de terra rara ( $\text{Eu}^{3+}$ ) foi possível determinar que as melhores concentrações devam ser superiores a 15% em peso, de forma que ocorra a transferência de energia eficiente e manutenção do espectro de emissão do complexo de terra rara.
- Demonstramos que para fabricar *PHOLEDs* eficientes é necessário selecionar a matriz adequada e determinar a concentração efetiva do dopante. Como no caso do complexo  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$  que foi dopado em duas matrizes diferentes: Spiro2-CBP e TcTa, cujas melhores concentrações foram de 15 e 14,2% para os sistemas  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]:\text{Spiro2-CBP}$  e  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]:\text{TcTa}$ , respectivamente. O sistema Spiro2-CBP apresentou eficiência quântica externa de 4,36% para densidade de corrente de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ , luminância de  $245\text{cd}/\text{m}^2$  com coordenadas CIE  $x=0,27$  e  $y=0,52$  para Spiro2-CBP; e o sistema TcTA apresentou eficiência quântica externa de e 6,57%, luminância de  $583\text{cd}/\text{m}^2$  com coordenadas CIE  $x=0,25$  e  $y=0,52$ . Além disso, determinou-se que a melhor concentração e matriz para o  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$  é 14,2% em TcTa.
- Na fabricação dos *PHOLEDs* baseados nos íons de terra rara ( $\text{Eu}^{3+}$ ), em particular o  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ , mostramos por meio da análise da eficiência luminosa ( $\text{lm}/\text{W}$ ), que o uso do método da dopagem, aumenta consideravelmente a eficiência dos *PHOLEDs*: de 0,29 e 0,32 $\text{lm}/\text{W}$ , para os sistemas  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{Spiro2-CBP}$  e  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]:\text{TcTa}$ , respectivamente, em comparação da eficiência da potencia de 0,003 $\text{lm}/\text{w}$  do *PHOLED* baseado na camada pura de  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$ .
- Contrariamente aos *PHOLEDs* baseados no Ir demonstramos que a melhor matriz no caso do complexo  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{PHEN}]$  é o Spiro2-CBP, resultando em um aumento da eficiência do dispositivo e mantendo o espectro de emissão do complexo. O Spiro2-CBP apresenta um gap óptico maior do que o TcTa, o que concentra a maioria da recombinação dos portadores na camada emissora.
- Na fabricação do *PHOLED* baseados nos complexos de terra rara demonstramos que a escolha adequada do dopante e a matriz são indispensáveis. No caso do *PHOLED*  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$  mostramos que as duas matrizes usadas nesta tese, não propiciam uma boa transferência de energia, resultando em um espectro de emissão diferente daquele do complexo  $[\text{Eu}(\text{DBM})_3(\text{DMSO})_2]$ .

Como as maiorias dos OLEDs apresentam uma heteroestrutura de camadas, muitas vezes é necessário fazer uso de injetores de carga, além das camadas que foram mencionadas (camadas transportadoras de elétron e buraco e camada emissora). Nesta tese foram utilizados dois materiais nas diferentes geometrias dos *OLEDs* e *PHOLEDs* fabricados: o CuPc e o LiF. Para este último foram realizados alguns estudos da sua influência na *EL*, luminância e eficiência ( $\text{lm/W}$ ) em função da sua variação de espessura.

- Os resultados obtidos com a variação de espessura do LiF (fluoreto de Lítio) demonstram que este pode aumentar a eficiência do dispositivo. No entanto existe interferência na *EL* do dispositivo, alterando a forma do espectro de emissão da camada emissora.
- Indicamos que a melhor espessura do LiF para a fabricação dos *OLEDs* é de 0,1nm, garantindo com esta espessura uma estabilidade na eficiência do dispositivo para diferentes valores de densidade de corrente.

Para finalizar este trabalho foram fabricados *PHOLEDs* com emissão branca usando complexos baseados nos íons de  $\text{Ir}^{3+}$  dopados na matriz Spiro2-CBP. Os complexos utilizados  $[\text{Ir}(\text{tpzp})_2\text{pic}]$  como emissor verde e  $[\text{Ir}(\text{fliq})_2\text{acac}]$  e  $[\text{Ir}(\text{tpb})_2\text{acac}]$  como emissores no vermelho.

- Os resultados demonstram que emissores de mesma natureza são necessários, pois o uso de emissores de natureza fosforescente e fluorescente ao mesmo tempo limita a estabilidade do dispositivo. As diferentes estruturas analisadas apresentaram instabilidade na cor do dispositivo com variação da corrente.

## 6.2. Perspectivas

É evidente que num trabalho de doutorado alguns dos objetivos não sejam ser concluídos de forma definitiva e, ao mesmo tempo, outras pesquisas não previstas surjam durante este período. Assim, nesta seção gostaria de sugerir alguns trabalhos futuros para a continuidade desta pesquisa.

- No caso da caracterização da técnica de vibração usando a microscopia eletrônica de transmissão (*TEM* e *STEM*) é certamente necessário realizar outros estudos experimentais para a obtenção de mais dados que reforcem os resultados obtidos.

No entanto, as idéias principais e os trabalhos desenvolvidos já estão prontos. Com isso pode-se pensar em vários caminhos a serem trilhados para dar continuidade a este projeto; a saber:

- Os estudos realizados através da técnica “vibração do substrato” apresentam resultados promissores. Trabalhos futuros necessitam ser desenvolvidos como pesquisas teóricas e experimentais, para a compreensão dos princípios físicos envolvidos e no estudo de engenharia para otimizar esta técnica em câmaras de deposição térmica.
- Estudos e pesquisas que ajudem a nossos grupos de químicos parceiros para a síntese de novos complexos fosforescentes com emissão azul eficiente no caso dos íons de metais de transição (bloco d).
- Estudos e pesquisas que ajudem a nossos grupos de químicos parceiros na síntese de novas matrizes que auxiliem na transferência de energia para os dopantes com níveis energéticos altos como ocorre no caso dos emissores azuis. De forma geral, matrizes que auxiliem na transferência de energia para os complexos de terra rara.
- Estudar novas geometrias de dispositivos que auxiliem na fabricação de *PHOLEDs* brancos com estabilidade de cor na emissão com a variação da corrente.

Pode-se perceber que há ainda muitos caminhos a seguir para um aprimoramento e continuidade do trabalho feito com os complexos fosforescentes usados nesta tese, o que significa que este trabalho ainda pode render muitos frutos e uma vasta gama de pesquisas a nível teórico e experimental. Os pontos mencionados acima são todos de extremo interesse, e poderão produzir resultados interessantes, sempre com o intuito de fabricar dispositivos orgânicos com emissão de cor pura e alta eficiência luminosa.