

## 6. CONCLUSÕES.

Como mencionado no início desta dissertação, quando um sistema molecular orgânico dopado é perturbado, a resposta do sistema vai depender da forma como interagem as moléculas da matriz e do dopante. Esta idéia foi a chave para o desenvolvimento deste trabalho, onde foram estudados dois sistemas orgânicos moleculares dopados, a saber, o sistema molecular 1 (DCM2:Alq<sub>3</sub>) onde a matriz foi o Alq<sub>3</sub> e o dopante o DCM2, e o sistema molecular 2 ([Eu(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]:[Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]), onde a matriz foi o complexo de samário e o dopante o complexo de európio. Ambos os sistemas foram depositados em forma de filme fino, utilizando para isso diferentes técnicas de deposição (por via úmida e deposição térmica). Assim, para o sistema DCM2:Alq<sub>3</sub>, foram usadas as técnicas de co-deposição térmica e “spin-coating”, enquanto que para o sistema [Eu(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]:[Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo)], foram utilizadas as técnicas de co-deposição térmica e deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida.

Ditos sistemas foram excitados óptica e eletricamente, e a resposta deles às diferentes excitações foi analisada através dos espectros de absorção, fotoluminescência e eletroluminescência. A análise dos diferentes espectros forneceu informação relacionada com processos físicos que acontecem em níveis moleculares, assim como possíveis aplicações de cada um dos sistemas no desenvolvimento de dispositivos orgânicos. Desta forma foi obtida informação sobre:

1. Transferência de energia intermolecular entre a matriz e o dopante, e as diferentes respostas dos sistemas moleculares dopados quando eles são excitados através de fótons ou via elétrons (eletricamente).
2. Comportamento dos sistemas moleculares dopados quando depositados através de diferentes técnicas de deposição de filmes finos (deposição térmica e por via úmida).
3. Desenvolvimento de dispositivos orgânicos eletroluminescentes e sensores orgânicos de radiação UV.

Cada um destes tópicos é discutido a seguir.

1. A principal diferença entre os dois sistemas moleculares estudados nesta dissertação está baseada na forma pela qual acontece a transferência de energia da matriz para o dopante. Para o sistema molecular 1, a transferência de energia, tipo Förster, é garantida pela superposição dos espectros de emissão e absorção da matriz ( $\text{Alq}_3$ ) e do dopante (DCM2) respectivamente. Através da análise do espectro de fotoluminescência, foi encontrado que a intensidade das bandas de emissão do  $\text{Alq}_3$  e do DCM2, assim como a posição do pico de emissão do DCM2, variam em função da percentagem de dopagem (DCM2). Para estudar o primeiro resultado, foi proposta a utilização do parâmetro experimental  $\varepsilon$ , definido como a razão entre as intensidades das bandas de emissão da matriz ( $\text{Alq}_3$ ) e do dopante (DCM2). Os resultados mostraram que  $\varepsilon$  varia inversamente em função da percentagem de dopagem. Essa variação foi relacionada com a forma na qual acontece a transferência de energia entre a matriz e o dopante, ou seja: quando o sistema molecular apresenta baixas concentrações de dopante, uma vez excitado, a trajetória de relaxação que predomina no sistema corresponde à fluorescência da matriz ( $\text{Alq}_3$ ). Ao aumentar a concentração do DCM2, é favorecida a transferência de energia (tipo Förster) do  $\text{Alq}_3$  para o DCM2, o que implica em um aumento na intensidade de emissão do DCM2. O segundo resultado, relacionado com o deslocamento do pico de emissão do DCM2 em função da concentração do dopante, foi explicado através da interação entre os momentos dipolares das moléculas da matriz e do dopante (efeito solvatocrômico). Como resultado desta interação, aparece um campo elétrico local, que modifica o espaçamento dos níveis de energia do dopante, o qual é percebido no espectro de fotoluminescência como um deslocamento para o vermelho (batocrômico) do pico de emissão do DCM2.

Outros resultados interessantes foram obtidos ao irradiar durante certo tempo, com luz UV, o sistema molecular 1. O processo de fotodegradação foi utilizado para entender o que acontece com o processo de transferência de energia quando é modificada a estrutura molecular do sistema. Através de uma análise dos espectros de fotoluminescência medidos em função do tempo de irradiação, encontrou-se que o valor de  $\varepsilon$  aumenta em função do tempo de irradiação (diminui a emissão de DCM2). Isto mostra uma diminuição da taxa de transferência de energia da matriz ( $\text{Alq}_3$ ) para o dopante (DCM2). Além da variação de  $\varepsilon$ , também foi observado um deslocamento para o azul do pico de emissão do DCM2. Este comportamento pode ser explicado através de uma diminuição do campo elétrico local produzido pela interação entre o momento

dipolar elétrico do DCM2 com as moléculas da matriz. Isto faz com que a separação entre os níveis de energia, produzida no dopante pela presença da matriz seja menor, o que se reflete num deslocamento da banda de emissão do DCM2 para o azul (maior energia).

Assim, neste sistema, a fotodegradação pode ser imaginada como um processo físico que permite obter no filme fino irradiado uma percentagem de dopagem “fictícia”. Para entender isto, foi proposta a idéia de relacionar a concentração de moléculas do dopante com um número de canais por meio dos quais pode ser efetuada a transferência de energia da matriz para o dopante. Isto é, uma maior concentração implica em um maior número de canais. Com o processo de fotodegradação do filme, estes canais são desativados, e depois de certo tempo de irradiação, o número de canais que ainda estão presentes no sistema pode ser relacionado com uma nova concentração de dopante na matriz.

No sistema molecular 2, tanto a matriz ([Sm(tta)<sub>3</sub>(dppmo)]) como o dopante [Eu(tta)<sub>3</sub>(dppmo)], apresentam na sua estrutura molecular, um processo intrínseco de transferência de energia, conhecido como efeito antena, entre os ligantes orgânicos e os íons terras raras (Sm<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>). Este trabalho mostrou que tal processo de transferência de energia ocorre de forma eficiente ao não serem observadas emissões dos ligantes nos espectros de fotoluminescência e eletroluminescência dos complexos. Além do efeito antena, que acontece para cada um dos complexos de terras raras, neste trabalho foram encontrados alguns aspectos interessantes, que ocorrem quando matriz do complexo de samário é dopada com certa percentagem do complexo de európio. Um primeiro aspecto esta relacionado com a possibilidade de ter uma transferência de energia intermolecular entre os complexos de európio e samário. Este fato, que não é muito comum em complexos de terras raras, foi demonstrado através de um estudo da dinâmica dos estados excitados do sistema dopado. Neste caso, encontrou-se que o tempo de vida da transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  aumenta em função da percentagem de dopagem de európio, o que pode significar que a população do nível  ${}^4G_{5/2}$  do samário está aumentando. Este aumento é devido a uma possível transferência de energia não radiativa do nível eletrônico  ${}^5D_1$  do európio para o estado  ${}^4G_{5/2}$  do samário. Um segundo aspecto, está relacionado com o aumento da intensidade da transição  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$  do complexo de európio em presença do complexo do samário. Este fato foi explicado inicialmente, propondo

que a inclusão do complexo de samário, aumenta a separação entre os íons de európio, o que pode diminuir o efeito de “quenching” produzido pela interação entre os mesmos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , aumentando possivelmente a intensidade de algumas transições, entre elas, a transição de interesse. O anterior é uma primeira aproximação para explicar o aumento da intensidade desta banda, mas é preciso aprofundar mais no estudo desta questão. Isto devido a que existem alguns outros fenômenos que podem estar relacionados. Por exemplo, no espectro de eletroluminescência do complexo de európio, a transição  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$  é facilmente observável, o que indica que em presença de um campo elétrico esta transição é favorecida. Assim, é possível pensar que existem canais de transferência de energia que são ativados tanto pelo campo elétrico como pelo processo da dopagem.

Os espectros de eletroluminescência para ambos os sistemas moleculares estudados, também apresentaram uma série de características interessantes. Ao utilizar o sistema molecular 1 ( $\text{DCM2:Alq}_3$ ) como camada emissora em um dispositivo eletroluminescente, o espectro de emissão mostrou que, para uma percentagem de dopagem fixa, as intensidades das bandas de  $\text{Alq}_3$  e do DCM2 variavam em função da corrente aplicada ao dispositivo. Isto mostra que a taxa de transferência de energia  $k_{ET}$  no sistema decresce com a corrente aplicada. Apesar de este resultado já ser conhecido na literatura, nesta dissertação foi encontrada por meio da análise do parâmetro  $\varepsilon$ , uma relação entre  $k_{ET}$  e a corrente, mostrando que a taxa de transferência de energia decresce exponencialmente com a corrente aplicada ao dispositivo. A análise dos espectros de eletroluminescência do sistema molecular 2 revelou que a resposta dos sistemas moleculares depende da forma pela qual eles são excitados. Esta conclusão foi obtida ao comparar os espectros de foto e eletroluminescência para o complexo de európio, onde se observou que ao aplicar um campo elétrico podem ser favorecidas transições que apresentam uma intensidade muito baixa na fotoluminescência. Além disso, a partir do cálculo dos parâmetros experimentais  $\eta_{Sm}$  e  $\eta_{Eu}$ , mostra-se que com o aumento do campo elétrico aplicado ao dispositivo, a interação por dipolo elétrico forçado que predomina nestes complexos de terras raras é cada vez mais relevante, e que o ambiente químico ao redor dos íons torna-se cada vez mais polarizável.

2. O estudo dos sistemas moleculares 1 e 2 mostrou, também, que a resposta dos sistema dopados, vai depender da técnica utilizada para crescer os filmes finos. Assim, para o sistema molecular 1, depositado em forma de filme fino

pelas técnicas de co-deposição térmica e “spin-coating”, foi encontrado que a taxa de transferência de energia da matriz ( $Alq_3$ ) para o dopante (DCM2) era maior para filmes crescidos por co-deposição térmica. O resultado anterior foi obtido ao se calcular o parâmetro  $\varepsilon$ , que para filmes finos crescidos pelas duas técnicas acima mencionadas, apresentou um valor sempre menor no caso da co-deposição térmica. Isto mostra que tal técnica permite obter filmes finos onde a separação entre as moléculas da matriz e do dopante é menor, o que é refletido em uma taxa de transferência de energia maior.

Além deste resultado, também acontece em filmes finos amorfos, como no caso dos filmes orgânicos, que a presença de uma molécula altamente polar como o DCM2, faz com que no filme sejam formadas pequenas regiões com certo ordenamento local, limitadas por um raio de correlação  $R_c$ . Este raio de correlação depende da magnitude da interação entre as moléculas do dopante, sendo menor quanto maior seja a interação entre as moléculas. Para o caso do sistema molecular 1, calculou-se o raio de correlação para cada um dos filmes finos crescidos por “spin-coating” e co-deposição térmica, obtendo que para a co-deposição térmica,  $R_c$  era menor. Assim, técnicas de deposição que em princípio podem produzir resultados parecidos, ao serem analisadas em detalhe apresentam diferenças, que podem-se tornar decisivas na hora de fabricar dispositivos com fins tecnológicos.

Para o sistema molecular 2, onde os filmes finos foram crescidos pelas técnicas de co-deposição térmica e deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida, encontrou-se uma pequena diferença entre as duas técnicas de deposição, atribuída possivelmente à forma na qual é controlado o processo de deposição. Este resultado foi obtido a partir do parâmetro experimental  $\eta_{Sm/Eu}$ , proposto nesta dissertação, o qual foi calculado para os espectros de foto e eletroluminescência. Assim, no caso da fotoluminescência, o valor de  $\eta_{Sm/Eu}$  foi quase igual para os filmes crescidos com as duas técnicas de deposição, apresentando uma leve diferença (6%) em filmes onde a percentagem de dopagem do complexo de európio foi de 5%. A importância deste resultado está no fato que, com a técnica de deposição térmica de moléculas misturadas na fase sólida, o controle da percentagem de dopagem apresenta uma precisão maior que no caso da co-deposição térmica. Isto porque, na primeira técnica, a percentagem de dopagem é medida, em peso, antes da deposição térmica, enquanto que na co-deposição, a dopagem deve ser feita durante o processo de deposição e controlada por meio da taxa de deposição do dopante. Para baixas

percentagens de dopagem, neste caso de 5% do complexo de európio, a taxa de deposição foi da ordem de 0,16 nm/s, que está próxima do limite de resolução do equipamento. No caso da eletroluminescência, embora os espectros obtidos tenham apresentado uma baixa intensidade, foi possível observar também pequenas diferenças nos dispositivos onde a percentagem de dopagem da camada emissora era baixa (5% do complexo de európio). Isto corrobora o que já foi dito para o caso da fotoluminescência.

3. Ao longo desta dissertação foram construídos alguns dispositivos orgânicos, utilizando os sistemas moleculares estudados. Usando o sistema molecular 1, foram fabricados OLEDs, onde a emissão pôde ser modulada em função da corrente aplicada. Além disso, o processo de fotodegradação dos filmes finos dopados permite a fabricação de um sensor de radiação UV, que muda sua cor em função do tempo de irradiação. Este sensor, uma vez otimizado, poderia ser utilizado, por exemplo, no campo hospitalar para medir a irradiação UV que recebe um individuo. Com o sistema molecular 2, foram construídos OLED baseados em complexos de terras raras, os quais apresentaram uma emissão com uma alta pureza de cor. Também, nesta dissertação foi mostrado que a utilização de dispositivos padrões, cuja arquitetura limita a formação de éxcitons numa região específica do dispositivo, abre a possibilidade de utilizar os OLEDs como nano-laboratórios, onde podem ser caracterizados eletricamente, filmes finos de diferentes materiais.

Perspectivas de trabalhos futuros:

- ✓ Estudar novos sistemas moleculares que apresentem transferência de energia tipo Förster (ou Dexter) a fim de observar como é o comportamento do parâmetro  $\varepsilon$ .
- ✓ Aperfeiçoar e caracterizar os sensores de radiação UV com o fim de usá-los como dosímetros de radiação UV.
- ✓ Propor novas definições para o parâmetro  $\varepsilon$ .
- ✓ Estudar processos de fotodegradação em outros tipos de sistemas moleculares dopados.
- ✓ Aprofundar o estudo dos processos de transferência de energia intermolecular em íons de terras raras