

Cristian Andrey Momoli Salla

**MOLÉCULAS PEQUENAS LUMINESCENTES:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM OLEDS
PROCESSADOS POR SOLUÇÃO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) como requisito para obtenção do Grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Salla, Cristian Andrey Momoli
Moléculas Pequenas Luminescentes : Caracterização
e Aplicação em OLEDs Processados por Solução /
Cristian Andrey Momoli Salla ; orientador, Ivan
Helmuth Bechtold, 2019.
2015 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis,
2019.

Inclui referências.

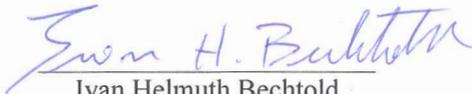
1. Física. 2. Complexos de Cu(I). 3. Complexos de
B(III). 4. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.
5. Oleds Processados Por Solução. I. Bechtold, Ivan
Helmuth. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III.
Título.

Cristian Andrey Momoli Salla

**MOLÉCULAS PEQUENAS LUMINESCENTES:
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM OLEDs
PROCESSADOS POR SOLUÇÃO**

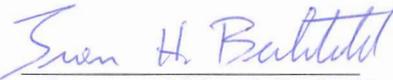
Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de
DOUTOR EM FÍSICA, na área de concentração Física da Matéria
Condensada e Mecânica Estatística e aprovada em sua forma final pelo
Programa de Pós-Graduação em Física.

Florianópolis, 1 de julho de 2019.

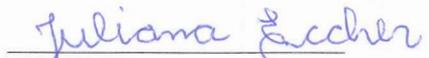


Ivan Helmuth Bechtold
(Coordenador do Programa)

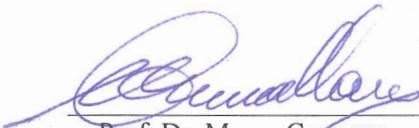
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
(presidente - UFSC)



Prof.^a. Dr.^a. Juliana Eccher
(membro titular - UFSC/FSC)



Prof. Dr. Marco Cremona
(membro externo - PUC-Rio)



Prof. Dr. Carlos Renato Rambo
(membro externo - UFSC/EEL)

A minha amada Marina.

AGRADECIMENTOS

A minha querida família pelo apoio e carinho. Em especial, a minha amável esposa Marina, por todo o amor, incentivo e apoio.

Ao orientador e amigo Prof. Dr. Ivan Bechtold pela amizade, confiança, incentivo, oportunidades, conhecimentos e experiências compartilhadas.

Aos integrantes do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos (LOOSA) pelas colaborações, boa convivência, discussões e trocas de experiência.

Aos integrantes do Grupo de Fotofísica e Espectroscopia Molecular (GFEM) pela síntese dos compostos, colaboração nos experimentos e análises. Em especial ao Prof. Bernardo de Souza pela amizade, apoio, conhecimentos e entusiasmo; ao amigo Giliandro Farias pela constante e incansável colaboração ao longo de todo o trabalho, motivação, amizade e críticas às figuras feitas no paint.

Ao Dr. Harald Bock do CRPP- Bordeaux - França pela síntese dos compostos e discussões.

Aos integrantes do grupo de Síntese de Cristais Líquidos pela disponibilidade e convivência. Em especial ao Prof. Dr. Hugo Gallardo pela amizade e sua inspiradora motivação; ao amigo Edivandro Giroto pela colaboração nos experimentos, momentos de lazer e embates épicos no xadrez.

Ao Prof. Dr. Thiago Cazati da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) pelas medidas realizadas e colaborações.

Ao Prof. Dr. Andrew Monkman da *Durham University* – Durham – Reino Unido pelas medidas realizadas e colaborações.

Aos integrantes do Laboratório de Eletrônica Orgânica (LEO) da Universidade Federal De Juiz de Fora (UJFF) pela boa acolhida e disponibilidade. Em especial ao amigo Prof. Dr. Welber Gianini pelas discussões, incentivo e colaborações; aos amigos Jefferson e Pedro pela colaboração nos experimentos e bons momentos de convivência.

Aos integrantes do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Molecular (LOEM) da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro pela disponibilidade e boa acolhida. Em especial ao Prof. Dr. Marco Cremona pelo entusiasmo e colaborações; a Alessandra Pereira pela disponibilidade e partilha de conhecimentos.

Ao Dr. Fernando Ely do Centro de Tecnologia da Informação (CTI) de Campinas pela amizade e colaborações.

Aos integrantes do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS), especialmente ao Prof. Dr. André Avelino Pasa, pela disponibilidade dos equipamentos e boa convivência.

Aos integrantes do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LABSIN), em especial a Prof.^a Dra. Maria Luiza Sartorelli, pela disponibilidade dos equipamentos.

Aos professores membros da banca por aceitarem o convite e pelas contribuições ao trabalho.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSC, especialmente ao Antônio, pela dedicação e apoio.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo suporte financeiro.

RESUMO

O emprego de moléculas pequenas luminescentes em OLEDs processados por solução é uma alternativa promissora para a construção de dispositivos eficientes, estáveis e de baixo custo. Complexos de Cu(I), B(III) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) são de particular interesse devido sua facilidade de síntese, estabilidade, versatilidade e possibilidade de elevado rendimento quântico de emissão. Nesta perspectiva, este trabalho apresenta a caracterização de duas séries de moléculas pequenas emissoras inéditas, complexos de Cu(I) e B(III), um novo PAH e aplicação dos primeiros em OLEDs processados em solução. Nos complexos de Cu(I), o mecanismo de fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) foi identificado. Para esta série, um dos resultados mais relevantes foi a predominância da geometria molecular no aumento do rendimento quântico em relação aos efeitos de átomos pesados no ligante orgânico. A introdução de grupos funcionais nos complexos de B(III) permitiu a obtenção de um emissor azul fluorescente altamente eficiente e estável. O emissor de maior rendimento quântico entre os complexos de Cu(I) e B(III) foram dispersos em materiais hospedeiros convenientemente escolhidos para a construção de OLEDs. Vale destacar a obtenção de um dispositivo com um dos melhores desempenhos utilizando complexos de B(III) totalmente processado em solução e uma significativa melhora no desempenho dos OLEDs baseados em complexos de Cu(I). O PAH apresentou surpreendente emissão fosforescente persistente em temperatura ambiente, algo extremamente raro para esta classe de materiais. Ele também exibiu significativa fluorescência atrasada (DF) gerada por aniquilação tripleto-tripletto (TTA) na presença de oxigênio, o que ainda não havia sido observado para estes compostos.

Palavras-chave: Eletrônica Orgânica. Complexos de Cu(I). Complexos de B(III). Hidrocarboneto Aromático Policíclico. OLEDs processados por solução.

ABSTRACT

The use of luminescent small molecules in solution-processed OLEDs is a promising alternative for the construction of efficient, stable and inexpensive devices. Complexes of Cu(I), B(III) and polycyclic aromatic hydrocarbons are of particular interest due to their easy synthesis, stability, versatility and possibility of high emission quantum yield. In this perspective, this work presents the characterization of two new series of small emitting molecules, Cu (I) and B (III) complexes, a new polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and solution-process OLED application. In the Cu (I) complexes, the thermally activated delayed fluorescence mechanism (TADF) was identified. For this series, one of the most relevant results was the molecular geometry predominance in the quantum yield increase in relation to the heavy atoms effects in the organic ligand. The introduction of functional groups in the B (III) complexes allowed obtaining a highly efficient and stable fluorescent blue emitter. The emitter with higher quantum yield of the Cu (I) and B (III) complexes were dispersed in suitably chosen host materials for the construction of OLEDs. It is worth mentioning the obtaining of a device with one of the best performances using fully solution processed B (III) complexes and a significant improvement in the performance of OLEDs based on Cu (I). The new PAH presented surprising persistent phosphorescent emission at room temperature, something extremely rare for this class of materials. It also exhibited significant delayed fluorescence generated by triplet-triplet annihilation (TTA) in presence of oxygen, which has not been observed for these compounds yet.

Keywords: Organic Electronics. Cu(I) Complexes. B(III) Complexes. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon. Solution-processed OLEDs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: a) Elétrons se movendo livremente na banda de condução em um sólido condutor, cujo $E_g \cong 0$; b) elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, cujo $E_g (\leq 3 \text{ eV})$ não é muito grande, dando origem a um buraco na banda de valência; c) elétrons impedidos de chegar à banda de condução devido ao grande $E_g (\geq 3 \text{ eV})$ em um sólido isolante.	33
Figura 1.2: a) Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono (incluindo anéis aromáticos); b) ligações σ e orbitais p com a deslocalização eletrônica, que dão origem às ligações π ; c) níveis de energia dos orbitais σ e π e a excitação óptica entre os orbitais ligante π (HOMO) e antiligante π^* (LUMO).	35
Figura 1.3: Diagrama de Perrin-Jablonski ilustrando a absorção, processos radiativos e não radiativos envolvidos na fotoluminescência.	37
Figura 1.4: Esquema simplificado do processo de DF gerada por TTA envolvendo duas moléculas.	39
Figura 1.5: Mecanismos de emissão eletroluminescente: a) fluorescência; b) fosforescência; c) TADF; e d) DF gerada por TTA.	Erro! Indicador não definido.
Figura 1.6: Mecanismo de transferência de carga LMCT ilustrando as transições do tipo LC, MLCT, LMCT e MC a partir dos orbitais do MT e do ligante orgânico.	47
Figura 1.7: Estrutura convencional de OLED a) <i>bottom emission</i> , b) <i>top emission</i> e c) transparente.	49
Figura 1.8: Mecanismo de funcionamento de um OLED com estrutura convencional em 4 etapas: 1) injeção, 2) transporte, 3) recombinação, 4) decaimento e emissão de luz.	51
Figura 1.9: Diagrama da densidade de corrente em função do potencial elétrico em escala log-log ilustrando os diferentes regimes de condução.	54
Figura 2.1: Estrutura molecular e nomenclatura abreviada dos materiais comerciais utilizados.	68
Figura 2.2: Espectro de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) em filme dos materiais comerciais utilizados sob excitação no pico de menor energia de absorção.	69
Figura 2.3: Substrato de vidro com padrão de ITO desejado após a decapagem.	78

Figura 2.4: Substrato com filme orgânico depositado. As bordas foram removidas para conexão elétrica.....	80
Figura 2.5: Padrão de Al depositado como cátodo sobre as camadas orgânicas.	82
Figura 2.6: a) Vista frontal do dispositivo OLED com três diodos independentes (1,2,3) construídos a partir dos padrões de ITO e Al e b) vista lateral do dispositivo.....	83
Figura 2.7: Função resposta fotóptica $g(\lambda)$ definida no modelo CIE 1924.....	85
Figura 2.8: Diagrama da cromaticidade no espaço XYZ segundo a “Commission Internationale de L’eclairage (CIE), 1931”.	88
Figura 3.1: Estrutura química dos complexos de Cu(I) contendo ligantes fosfinas (PPh ₃ e POP), fenantrolina (Phen), derivados de fenantrolina (TDZP e PhenSe) e o contra-íon (BF ₄).	91
Figura 3.2: Termogramas para os complexos de Cu(I).....	92
Figura 3.0.3: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de Cu(I) em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em temperatura ambiente.	93
Figura 3.4: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de Cu(I) em filme (10% em matriz de PMMA) em temperatura ambiente.	94
Figura 3.5: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo dos complexos de Cu(I) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação em 401 nm, em temperatura ambiente.....	95
Figura 3.6: Espectros de emissão resolvidos no tempo coletados em a) temperatura ambiente (300k) e b) em baixa temperatura (80 K) do composto C4 em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação em 355 nm.	97
Figura 3.7: Área integrada dos espectros de emissão em função do tempo do C4 em temperatura ambiente (330 K) e baixa temperatura (80K) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação de 355 nm.	99
Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos dos complexos de Cu(I) em velocidade de 100 mV s^{-1} em relação ao par redox Fc/Fc+. Condições: eletrodo de trabalho - ouro, eletrodo de Referência - Ag/Ag+; eletrodo auxiliar - fio de platina; em diclorometano, em temperatura ambiente.	100
Figura 3.9: Orbitais moleculares dos complexos de Cu(I) obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.	101

Figura 3.10: Espectro de absorção teórico a partir de estudos usando DFT e experimental em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em temperatura ambiente para o C4.	102
Figura 3.11: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 1a-3a.	103
Figura 3.12: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TPBi, b) PFNBr:TEAB, c) poly-TPD e c) TcTA:OXD-7:C4 (10%).	105
Figura 3.13: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1a - 3a.	106
Figura 3.14: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 1a, b) 2a e c) 3a.	107
Figura 3.15: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4 nas proporções a) 3:7:1 e b) 7:3:1.	109
Figura 3.16: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4a e 5a.	110
Figura 3.17: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 4a e b) 5a.	111
Figura 3.18: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:C4(5%), b) TcTA:OXD-7:C4(20%) e c) TcTA:OXD-7:C4(40%).	113
Figura 3.19: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a-10a.	114
Figura 3.20: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 8a, b) 9a e c) 10a.	115
Figura 3.21: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 8a, 11a-15a.	116
Figura 3.22: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:C1, b) TcTA:OXD-7:C2, c) TcTA:OXD-7:C3, d) TcTA:OXD-7:C5 e e) TcTA:OXD-7:C6.	117
Figura 3.23: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a, 11a-15a.	119
Figura 3.24: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 11a, b) 12a, c) 13a, d) 14a e e) 15a.	121
Figura 3.25: a) Coordenadas CIE no diagrama CIE dos dispositivos 8a, 11a-15a e b) imagem do dispositivo 8a em funcionamento.	122

Figura 3.26: Estrutura química dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo os grupos doadores metoxi e dimetilamino. ...	126
Figura 3.27: Termogramas para os complexos de B(III).	127
Figura 3.28: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de B(III) em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) em temperatura ambiente.	128
Figura 3.29: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de B(III) em filme (10% em matriz de PMMA) em temperatura ambiente.....	129
Figura 3.30: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo dos complexos de B(III) em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) sob excitação em 401 nm, em temperatura ambiente.	130
Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos dos complexos de B(III) em velocidade de 100 mV s ⁻¹ em relação ao par redox Fc/Fc+. Condições: eletrodo de trabalho – carbono vítreo, eletrodo de Referência - Ag/Ag+; eletrodo auxiliar - fio de platina; em diclorometano, em temperatura ambiente.	132
Figura 3.32: Orbitais moleculares dos complexos de B(III) obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.	133
Figura 3.33: a) Espectro de absorção e transições eletrônicas obtidas a partir de estudos teóricos usando DFT e b) espectro de emissão experimental em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹) e espectro de emissão obtido a partir de estudos teóricos usando DFT para diferentes funcionais.	134
Figura 3.34: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 1-3.	135
Figura 3.35: Imagem de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2 (4%).	136
Figura 3.36: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1-3.	137
Figura 3.37: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 1 e b) 2.	138
Figura 3.38: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B2 com proporções de a) 7:3e b) 3:7 de TcTa:OXD-7.	140
Figura 3.39: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4 e 5.	140

Figura 3.40: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 4 e b) 5.	141
Figura 3.41: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:B2(0,5%), b) TcTA:OXD-7:B2(1%) e a) TcTA:OXD-7:B2(2%).....	143
Figura 3.42: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente em função da luminância dos dispositivos 6-8.	144
Figura 3.43: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 6, b) 7 e c) 8.	145
Figura 3.44: Imagem de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2(4%) com 25 nm de espessura.	146
Figura 3.45: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância do dispositivo 9.	147
Figura 3.46: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais do dispositivo 9.....	148
Figura 3.47: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 10-12.....	149
Figura 3.48: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:B1 e c) TcTA:OXD-7:B3.....	150
Figura 3.49: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 10-12.	151
Figura 3.50: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 10, b) 11 e c) 12.	152
Figura 3.51: a) Coordenadas CIE no diagrama CIE dos dispositivos 8a, 11a-15a e b) imagem do dispositivo dispositivo 11 em funcionamento.	153
Figura 3.52: a) Estrutura química do homotruxeno e b) estrutura cristalina trigonal não planar do homotruxeno.	158
Figura 3.53: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) do homotruxeno em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e filme do homotruxeno em temperatura ambiente.	159
Figura 3.54: Espectro de emissão do homotruxeno em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) degaseificada em atmosfera de argônio, oxigênio e no modo fosforescência com tempos de atraso de 0,1 e 1,0 ms em atmosfera de argônio, em temperatura ambiente.....	160
Figura 3.55: Emissão do homotruxeno em filme em diferentes temperaturas (75 a 300 K) no modo fosforescência com 10 ms de atraso após a excitação. Inserido: intensidade de emissão dos picos em 412 e	

566 nm em função da temperatura. As setas indicam a evolução do espectro.	161
Figura 3.56: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo do homotru xen o em filme sob excitação de 340 nm em temperatura ambiente coletados em 412 e 566nm. Inserido: valores de tempo de vida em para diferentes temperaturas (50 a 300 K).....	162
Figura 3.57: Emissão normalizada em diferentes concentrações de homotru xen o em PMMA à temperatura ambiente sob excitação de 340 nm em modo fosforescência com tempos de atraso de 10 ms após a excitação.	163
Figura 3.58: Termograma para o homotru xen o.	165
Figura 3.59: Voltamograma cíclico do homotru xen o em velocidade de 100 mV s-1 em relação ao par redox Fc/Fc+. Condições: eletrodo de trabalho - carbono vítreo, eletrodo de Referência - Ag/Ag+; eletrodo auxiliar - fio de platina; em cloro fór mio, em tempera	165
Figura 3.60: Imagem de AFM (5 μm \times 5 μm) da superfície do filme de homotru xen o.....	166
Figura 3.61: a) Orbitais moleculares de fronteira e b) diagrama de energia dos estados excitados obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.....	167
Figura 3.62: Espectro de emissão experimental normalizado em filme e espectro de emissão obtido a partir de estudos teóricos usando DFT da fluorescência (azul) e fosforescência (laranja).....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Materiais injetores mais utilizados e suas respectivas funções trabalho.	57
Tabela 2.1: Funcionalidade em OLEDs, valores de HOMO, LUMO, temperatura de degradação e mobilidade de portadores de carga dos materiais comerciais utilizados.	68
Tabela 2.2: Concentração, solvente, rotação de agitação, temperatura de aquecimento e tipo de filtro utilizados para o preparo das soluções com os materiais transportadores e injetores de carga.	80
Tabela 2.3: Velocidade e tempo de rotação, temperatura e tempo de tratamento térmico, e espessura obtida na deposição dos filmes finos dos materiais transportadores e injetores para a construção dos OLEDs.	81
Tabela 3.1: Dados de absorção e emissão em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); absorção, emissão, rendimento quântico e tempo de vida em filme (10% em matriz de PMMA) dos complexos de Cu(I).	96
Tabela 3.2: Valores de T ₁ , S ₁ E _{T-S} dos complexos de Cu(I).	98
Tabela 3.3: Dados de voltametria cíclica dos complexos de Cu(I).	100
Tabela 3.4: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TPBi, PFNB:TEAB, poly-TPD e TcTA:OXD-7:C5(10%).	106
Tabela 3.5: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 1a-3a.	107
Tabela 3.6: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4 com proporções de 3:7 e 7:3 de TcTa:OXD-7.	110
Tabela 3.7: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 4a e 5a.	111
Tabela 3.8: Quantidade de materiais utilizados para deposição da EML com concentração de 5, 20 e 40% de C4.	112
Tabela 3.9: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4(5%), TcTA:OXD-7:C4(20%) e TcTA:OXD-7:C4(40%).	113
Tabela 3.10: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 8a -10a.	115
Tabela 3.11: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes da EML contendo os complexos C1-C6.	118
Tabela 3.12: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 8a, 11a -15a.	120
Tabela 3.13: Dados de absorção, emissão, rendimento quântico e tempo de vida em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹);	

absorção, emissão e rendimento em filme (10% em matriz de PMMA) dos complexos de B(III).....	131
Tabela 3.14: Dados de voltametria cíclica dos complexos de B(III).	132
Tabela 3.15: Valor de rugosidade (RMS) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2(4%).	136
Tabela 3.16: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 1-3.	138
Tabela 3.17: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B4 com proporções de 7:3 e 3:7 de TcTA:OXD-7..	140
Tabela 3.18: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 4 e 5.	141
Tabela 3.19: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B2(0,5%), TcTA:OXD-7:B2(1%) e TcTA:OXD-7:B2(2%).....	143
Tabela 3.20: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 6-8.	144
Tabela 3.21: Valor de rugosidade (RMS) da superfície do filme de 25 nm de espessura com B2.	146
Tabela 3.22: Valor de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE do dispositivo 9.	147
Tabela 3.23: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de 25 nm de espessura com B1 e B3.	150
Tabela 3.24: Valores de potencial <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 10-12.....	152
Tabela 3.25: Material emissor, valores de potencial de <i>turn on</i> , luminância, eficiência de corrente e EQE, ano de publicação e referência dos <i>OLEDs</i> baseados em complexos de B(III) processados totalmente em solução com desempenho similar ao dispositivo 10.....	154
Tabela 3.26: Dados de absorção, emissão e rendimento quântico em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹); absorção, emissão e rendimento em filme; emissão, rendimento quântico e tempo de vida em estado sólido (cristal) do homotruzeno.	164
Tabela 3.27: Dados de voltametria cíclica dos homotruzeno.	166

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A_i - Amplitude

AFM - Microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy*)

B1 - (2-(benzotiazol-2-il)fenol)difluoroboro(III)

B2 - (2-(benzotiazol-2-il)-4-metóxfenol)difluoroboro(III)

B3 - (2-(benzotiazol-2-il)-4-(dimetilamino)fenol)difluoroboro(III)

C1 - Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina)[bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C2 - Tetrafluorborato de {[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} [bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C3 - Tetrafluorborato de {[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} [bis(trifenil-fosfina)] cobre(I)

C4 - Tetrafluorborato de (1,10-fenantrolina){1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

C5 - Tetrafluorborato de {[1,2,5]tiadiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} {1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

C6 - Tetrafluorborato de {[1,2,5]selenodiazol[3,4-f]-1,10-fenantrolina} {1,1'-[(óxido-2,1-fenileno)]bis[1,1-difenil-fosfina]} cobre(I)

CIE - *Commission Internationale de L'Eclaire*

CV - Voltametria cíclica (*Cyclic Voltammetry*)

CsF - Fluoreto de céσιο

DF - Fluorescência atrasada (*Delayed Fluorescence*)

DFT - Teoria funcional de densidade (*density Functional theory*)

E - Campo elétrico

EBL - Camada bloqueadora de elétrons (*Electron Blocking Layer*)

E_g - Gap de energia

E_{ge} - Gap de energia eletroquímico

E_{go} - Gap de energia óptico

EIL - Camada injetora de elétrons (*Electron Injection Layer*)

EML - Camada emissora (*Emitting Layer*)

E_{ox} - Potencial de oxidação

EQE - Eficiência quântica externa (*External Quantum Efficiency*)

E_{red} - Potencial de redução

ETL - Camada transportadora de elétrons (*Electron Transport Layer*)

g - Função resposta fotóptica

G_T - Taxa de geração de tripletos

h - Constante de Planck

HB - Bateria híbrida (*Hybrid Battery*)

HBL - Camada bloqueadora de buracos (*Hole Blocking Layer*)

HBT - 2-(benzotiazol-2-il)fenol

HIL - Camada injetora de buracos (*Hole Injection Layer*)
HOMO - Orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
HTL - Camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer*)
i - Corrente elétrica
ISC - Cruzamento intersistema (*Intersystem Crossing*)
ITO - Óxido de estanho e índio (*Indium Tin Oxide*)
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada International (*Union of Pure and Applied Chemistry*)
J - Densidade de corrente
 K_b - Constante de Boltzmann
 K_r - Constante de decaimento radiativo
 K_{nr} - Constante de decaimento não radiativo
 k_{TTA} - Constante de aniquilação TTA
L - Luminância
LC - Ligante centrado (*Ligand Centered*)
LCD - *Display* de cristal líquido (*Liquid Crystal Display*)
LMCT - Transferência de carga ligante-metal (*Ligand to Metal Charge Transfer*)
LUMO - Orbital molecular mais baixo desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
m - Massa efetiva do portador de carga
MC - Metal centrado (*Metal Centered*)
MLCT - Transferência de carga metal-ligante (*Metal to Ligand Charge Transfer*)
MT - Metais de transição
n - Concentração de portadores de carga
NCH₃ - 4-(dimetilamino)fenol
NIR - Infravermelho próximo (*Near Infra Red*)
OCH₃ - 4-metóxilfenol
OFET - Transistor orgânico de efeito de campo (*Organic Field Effect Transistors*)
OLED - Diodo orgânico emissor de luz (*Organic Light Emitting Diodes*)
OSC - Célula solar orgânica (*Organic Solar Cells*)
OXD-7 - 1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene
PAH - Hidrocarboneto aromático policíclico (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*).
PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PFNBr - Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl)-Nethylammonium)-propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)] dibromide

Phen - 1,10-fenantrolina
PhenSe - [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina
PMMA - Polimetil-metacrilato
POLED - Diodo orgânico emissor de luz baseado em polímero (*Polymer OLED*)
Poly-TPD - Poli[Bis (4-Fenil) (4-Butilfenil) Amina]
 P_{OLED} - Potência óptica do OLED
POP - Bis(2-(difenilfosfanil)fenil)
PPh₃ - Trifenilfosfina
q - Carga elementar do elétron
RMN - Ressonância magnética nuclear
RISC - Cruzamento intersistema reverso (*Reverse Inter System Crossing*)
S - Estado singlete
S₀ - Estado fundamental
S₁ - Estado excitado mais baixo singlete
S_n - Estado excitado singlete
SCE - Eletrodo saturado de calomelano (*Saturated Calomel Electrode*)
SCLC - Corrente limitada por carga espacial (*Space Charge Limited Current*)
SOC - Acoplamento spin-órbita (*Spin-Orbit Coupling*)
SPA - Aniquilação singlete-polaron (*Singlet-Polaron Annihilation*)
SSA - Aniquilação singlete-singlete (*Singlet-Singlet Annihilation*)
STA - Aniquilação singlete-triplete (*Singlet-Triplet Annihilation*)
t - Tempo
T - Estado tripleto
T - Temperatura
T₁ - Estado excitado mais baixo tripleto
TADF - Fluorescência atrasada ativada termicamente (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*)
TCSPC - Contagem de fótons únicos com correlação temporal (*Time Correlated Single Photon*)
TcTA - Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine
TDZP - [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina
TEAB - Tetraetilamonio bromide
TGA - Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)
T_n - Estado excitado tripleto
TPA - Aniquilação tripleto-polaron (*Triplet-Polaron Annihilation*)
TPBi - 2,2',2'' (1,3,5-Benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole)
TTA - Aniquilação tripleto-triplete (*triplet-triplet annihilation*)
z - Número atômico

UV - Ultravioleta

V – Potencial elétrico

ν_r - Relaxação vibracional (*Vibrational relaxation*)

WOLED – OLED branco (*White Organic Light Emitting Diode*)

γ - Coeficiente de Poole-Frenkel

γ - Razão entre o número de éxcitons formados e portadores de carga injetados

Δ - Barreira de potencial na interface eletrodo/semicondutor.

ΔH - Barreira de potencial entre o ânodo e o material emissor

β - soma das constantes de decaimento radiativa e não radiativa

ε - Constante dielétrica

ε_0 - Permissividade elétrica no vácuo

η_{EQE} - Eficiência quântica externa

η_L - Eficiência luminosa ou eficiência de corrente

η_{out} - Eficiência de acoplamento

η_P - Eficiência de potência

η_{rad} - Número de éxcitons permitidos pelas estatísticas de spin que decaem radiativamente

θ - Razão entre a densidade de portadores de carga livre e a densidade total de portadores de carga

λ_{abs} - Comprimento de onda de absorção

λ_{emis} - Comprimento de onda de emissão

μ - Mobilidade dos portadores de carga

μ_0 - Mobilidade dos portadores de carga no campo elétrico zero

σ - Condutividade elétrica

Φ - Rendimento quântico

Φ_t - Fluxo luminoso total

χ - Fração de éxcitons cujo decaimento é permitido pelas estatísticas de spin

ω_{rot} - Velocidade de rotação

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	27
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
1.1 Semicondutores orgânicos	32
1.1.1 Luminescência.....	35
1.1.1.1 Fotoluminescência	36
1.1.1.2 Eletroluminescência.....	40
1.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH).....	42
1.1.3 Complexos de B(III).....	44
1.1.4 Complexos de Cu(I)	45
1.2 OLEDs.....	48
1.2.1 Fabricação e estrutura.....	48
1.2.2 Mecanismo de funcionamento	50
1.2.3 Materiais para OLEDs.....	55
1.2.3.1 Injetores	55
1.2.3.2 Transportadores	58
1.2.3.3 Bloqueadores	60
1.2.3.4 Emissores.....	60
1.2.3.5 Hospedeiros	62
1.2.4 Eficiência de eletroluminescência	64
2. MATERIAIS E MÉTODOS	67
2.1 Materiais	67
2.2 Caracterização dos materiais	70
2.2.1 Termogravimetria (TGA).....	71
2.2.2 Espectroscopia UV-Vis	71
2.2.3 Voltametria cíclica (CV)	75
2.2.4 Estudos teóricos	77
2.3 Produção dos OLEDs	77
2.3.1 Preparação dos substratos.....	77
2.3.1.1 Decapagem do ITO	77
2.3.1.2 Limpeza	78
2.3.2 Deposição de filmes finos	79
2.3.2.1 Spin-coating.....	79
2.3.2.2 Evaporação.....	81
2.4 Caracterização dos OLEDs.....	83
2.4.1 Microscopia de força atômica (AFM)	83
2.4.2 Medidas elétricas.....	84
2.4.3 Medidas de eficiência.....	85
2.4.4 Coordenadas de Cromaticidade.....	87
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	89

3.1	Caracterização e aplicação em OLEDs de complexos de Cu(I) catiônicos contendo ligantes fenantrolinas e fosfinas.....	89
3.1.1	Complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas	90
3.1.2	Caracterização dos complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas.....	92
3.1.3	Aplicação dos complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas em OLEDs.....	102
3.1.4	Conclusão	122
3.2	Caracterização e aplicação em OLEDs de complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores	124
3.2.1	Complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores	125
3.2.2	Caracterização dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores	126
3.2.3	Aplicação dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores em OLEDs	134
3.2.4	Conclusão	155
3.3	Caracterização de um hidrocarboneto aromático policíclico puro (PAH) com estrutura não planar.....	157
3.3.1	Homotruxeno	157
3.3.2	Caracterização do homotruxeno.....	158
3.3.3	Conclusão	168
	CONCLUSÃO	170
	REFERÊNCIAS	173
	APÊNDICE 1: Espectros de emissão resolvidos no tempo coletados em temperatura ambiente (300 K) e em baixa temperatura (80 K) dos complexos C1-C6 em filme (10% em PMMA).	192
	APÊNDICE 2: Área integrada dos espectros de emissão em função do tempo dos complexos de Cu(I) em temperatura ambiente (330 K) e baixa temperatura (80K) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação de 355 nm.....	195
	APÊNDICE 3: Artigos científicos publicados com o conteúdo desta tese.	196

INTRODUÇÃO

A eletrônica orgânica é o ramo do conhecimento que utiliza semicondutores orgânicos em dispositivos eletrônicos. Esta importante área científica e tecnológica está em constante desenvolvimento e se consolidou com a entrada no mercado dos diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs – *Organic Light Emitting Diodes*) e células solares orgânicas (OSC – *Organic Solar Cells*); destaque também para os transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs – *Organic Field Effect Transistors*) e baterias híbridas (HB – *Hybrid Battery*) [1].

A partir da década de 1950, os semicondutores inorgânicos, especialmente silício e germânio, foram largamente empregados em incontáveis dispositivos eletrônicos. O interesse nesta classe de materiais se deve principalmente a sua estabilidade e boa eficiência [2]. Por outro lado, desde a década de 1990, os semicondutores orgânicos vêm galgando espaço na indústria eletrônica. Esta classe de compostos é atrativa pelas suas propriedades singulares de flexibilidade, baixa densidade, facilidade de processamento (via térmica, impressão, etc), compatibilidade com diversos tipos de substratos, simplicidade de síntese e ajustes de propriedades físicas pela modificação da estrutura molecular [3]. Estas particularidades permitem a produção de dispositivos flexíveis [4], elásticos [5], leves e transparentes [6], a exemplo das células solares portáteis, televisores extremamente finos (4 mm), celulares flexíveis e sistemas de iluminação curvos com grandes áreas que já estão disponíveis no mercado. Nesta perspectiva, diversos grupos de pesquisa têm se dedicado à síntese de novas moléculas orgânicas, bem como ao estudo e desenvolvimento de novas estruturas de dispositivos baseados em compostos orgânicos, especialmente OLEDs.

Os OLEDs já estão disponíveis comercialmente, principalmente em sistemas de iluminação [7] e em displays de monitores, televisores, celulares e relógios [8]. Eles se destacam por oferecerem uma melhor qualidade de imagem, menor tempo de resposta, maiores ângulos de visão, baixo consumo de energia e leveza em relação aos sistemas tradicionais de iluminação (lâmpadas incandescentes e fluorescentes) e displays de cristal líquido (LCD – *Liquid Crystal Display*).

As primeiras observações de eletroluminescência em compostos orgânicos foram feitas por Bernanose *et al* (1955) [9] e Pope *et al* (1963) [10] a partir do antraceno, que apresentou baixo brilho e vida útil curta quando submetido a elevadas tensões. Entretanto, em

1987, um protótipo de dispositivo eletroluminescente com relativa eficiência e baixa tensão de funcionamento¹(10 V) foi apresentado por Tang e Vanslyke do grupo Easteman Kodak. O protótipo, denominado OLED², empregava o transportador de buracos *N,N'*-difetil-*N,N'*-bis[3-metilfenil]-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (TPD) e o emissor alumínio-tris(8-hidroxi-quinolato) (Alq₃) [11]. O trabalho pioneiro do grupo Easteman Kodak impulsionou a pesquisa de diversos outros grupos, como o eMagin, Lite, Array, etc, no desenvolvimento de OLEDs para aplicação em displays nos anos seguintes. Neste período, os dispositivos empregavam moléculas pequenas emissoras depositadas por evaporação em alto vácuo, o que tornava o processo oneroso e limitava os substratos utilizados.

Em 1990, a equipe do professor Friend relatou o primeiro dispositivo baseado num polímero orgânico condutor conjugado (POLED – *Polymer Organic Light Emitting Diode*), empregando o (fenileno-vinileno) (PPV) como camada ativa [12]. Este trabalho precursor abriu espaço para a utilização de polímeros em dispositivos optoeletrônicos com custo de produção significativamente reduzido frente à possibilidade de deposição por via úmida (impressão) em diversos tipos de substratos, inclusive flexíveis. Em 1994, Kido *et al* [13] relataram o primeiro OLED emissor de luz branca (WOLED – *White Organic Light Emitting Diodes*) com potencial para aplicações em sistemas de iluminação. Frente a este panorama de possibilidades, diversas companhias investiram na tecnologia OLED e, em 1997, a Pioneer lançou no mercado um rádio com display OLED, que foi o primeiro equipamento comercial a empregar tal tecnologia [14].

A inserção da tecnologia OLED no mercado impulsionou ainda mais as pesquisas e contribuiu para o fortalecimento da eletrônica orgânica como um todo. Os incontáveis trabalhos disponíveis na literatura sobre OLEDs atestam a relevância e atualidade deste tema de pesquisa. Atualmente, apesar do significativo desenvolvimento já alcançado, os OLEDs demandam muitos estudos. O problema da degradação dos compostos orgânicos pelo ambiente, corrente que percorre o dispositivo e o aumento da eficiência a partir da melhoria de propriedades elétricas e ópticas, aliadas ao baixo custo, ainda são desafios a serem superados. Na perspectiva de tornar a tecnologia OLED mais acessível e sustentável, a síntese de novos materiais, os

¹ Tensão de funcionamento é a tensão mínima para que a eletroluminescência seja observada.

² Foi a primeira vez que o termo OLED foi utilizado.

aprimoramentos na estrutura, o aprofundamento da compreensão do funcionamento dos dispositivos, a utilização de técnicas de encapsulamento e o processamento via solução são alternativas para contornar estes inconvenientes.

Nesta esteira, a utilização de moléculas emissoras de baixo peso molecular processadas em solução (inclusive dispersas em matrizes) é uma alternativa para a construção de OLEDs eficientes e de baixo custo. Esta classe de material geralmente apresenta boa estabilidade físico-química, elevado grau de pureza e possibilidade de elevados valores de rendimento quântico. No desenvolvimento da tecnologia OLED, inicialmente emissores fluorescentes foram explorados. A sua limitação intrínseca de eficiência em dispositivos conduziu ao desenvolvimento dos emissores fosforescentes, especialmente contendo metais pesados, como irídio e platina. Apesar de proporcionarem elevadas eficiências, estes metais pesados são extremamente onerosos e escassos na crosta terrestre [15]. A busca por uma alternativa a estes materiais conduziu ao desenvolvimento de emissores com fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF - *Thermally Activated Delayed Fluorescence*), que proporcionam a construção de dispositivos com excelente desempenho sem a utilização de metais pesados [16]. Ainda, dispositivos baseados em emissores com fluorescência atrasada (DF - *Delayed Fluorescence*) gerada por aniquilação tripleto-tripleteto (TTA - *Triplet-Triplet Annihilation*) também foram largamente explorados, principalmente pela estabilidade e eficiência de emissão na faixa do azul [17]. Entre as diversas classes de moléculas investigadas para aplicação como emissor em OLEDs, destacam-se os complexos de Cu(I), complexos de B(III) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH - *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*).

Os complexos de Cu(I), são promissores para aplicações em OLEDs desde que o primeiro dispositivo baseado nestes materiais foi relatado por Ma *et al*, em 1999 [18]. Assim como os demais complexos de metal de transição (MT), estes compostos são atrativos pela facilidade de síntese, possibilidade de modulação das propriedades luminescentes através da manipulação de ligantes orgânicos e, principalmente, pela perspectiva de rendimento quântico de até 100%, decorrente do mecanismo de emissão fosforescente ou TADF [21, 22]. Em relação aos complexos que empregam outros MT, como platina e irídio, aqueles que utilizam cobre se destacam pelo baixo custo e abundância do metal na crosta terrestre [21]. OLEDs baseados em complexos de Cu(I) geralmente apresentam eficiências inferiores aos

demais complexos de MT devido a sua natureza molecular e ao íon metálico. Porém, dispositivos altamente eficientes baseados nestes materiais já foram referidos [22, 23].

Complexos de B(III) despertam interesse pela possibilidade de elevado rendimento quântico, facilidade de síntese e baixo custo de produção [24]. Além disso, estes compostos são versáteis, de modo que suas propriedades luminescentes podem ser alteradas pela simples manipulação dos ligantes [25]. Assim, existem dispositivos baseados em complexos de B(III) com picos de emissão desde o azul até o infravermelho [26]. A emissão destes compostos é limitada pelo mecanismo de fluorescência e geralmente eles são pouco estáveis em OLEDs. Todavia, complexos com grande estabilidade físico-química e dispositivos com elevado brilho já foram relatados [25].

Os PAHs são uma extensa classe de compostos empregados como emissores em OLEDs desde as primeiras observações de eletroluminescência em compostos orgânicos [9]. Eles são estáveis e apresentam elevado rendimento quântico de emissão. Além disso, suas propriedades podem ser facilmente moduladas pela introdução de grupos funcionais ou heteroátomos. Nesta perspectiva, dispositivos baseados nestes materiais com elevada pureza de cor e emissões desde o azul ao infravermelho já foram construídos [27]. Apesar de serem emissores fluorescentes em sua maioria, emissões fosforescentes com elevada eficiência, inclusive no branco, já foram demonstradas [28]. Ademais, estes compostos são largamente explorados na construção de dispositivos com DF gerada por TTA com elevada eficiência e estabilidade [17].

Neste contexto, o objetivo desta tese é caracterizar duas séries de moléculas emissoras inéditas, complexos de Cu(I) e B(III), um novo PAH puro, com nome abreviado homotru xen o, e aplicar os complexos de Cu(I) e B(III) em OLEDs processados totalmente por solução. Os objetivos específicos são:

- Avaliar a estabilidade térmica dos novos compostos através da técnica de TGA (*Thermogravimetric Analysis*);
- Conhecer as propriedades fotofísicas dos novos materiais em solução, filme e estado sólido por meio da espectroscopia UV-Vis;
- Identificar o mecanismo de emissão dos novos compostos em suas particularidades;
- Estimar os níveis de energia a partir da voltametria cíclica (CV – *Cyclic Voltametry*);
- Investigar parâmetros adequados para a obtenção de filmes finos uniformes, com baixa rugosidade e espessura adequada depositados via

spin coating com auxílio da técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*);

- Fabricar OLEDs multicamadas processados totalmente em solução baseados nos emissores de Cu(I) e B(III);
- Caracterizar as propriedades optoeletrônicas e estimar valores de eficiência dos OLEDs produzidos;
- Melhorar o desempenho dos dispositivos através de mudanças convenientes na estrutura e nos materiais utilizados;
- Investigar a influência dos novos materiais emissores no desempenho do dispositivo;
- Propor melhorias na estrutura química de compostos futuros.

A proposta desta tese se justifica pelos seus aspectos inéditos e relevância científica. Nela, está imbricado o estudo acadêmico, a colaboração entre diversas áreas e o desenvolvimento tecnológico e científico, em particular, da eletrônica orgânica.

Por fins metodológicos, esta tese foi dividida em três capítulos. O primeiro, de caráter teórico, apresenta algumas noções fundamentais sobre semicondutores orgânicos com foco nos mecanismos de emissão luminescente. Em seguida, é feita uma revisão sobre complexos de Cu(I), B(III) e PAHs no horizonte da aplicação em OLEDs. Por fim, os OLEDs são descritos em seus pormenores de fabricação, estrutura, mecanismo de funcionamento, materiais empregados e desempenho com base nas teorias atuais.

O segundo capítulo, de caráter informativo, é destinado aos materiais e método utilizados. Inicialmente, são apresentadas as técnicas de caracterização dos compostos inéditos e informações pertinentes sobre os materiais comerciais. Em seguida, o processo de fabricação dos dispositivos e detalhes de sua caracterização são relatados.

O terceiro capítulo, de caráter propositivo-argumentativo, é reservado à apresentação e discussão de resultados. Ele está dividido em três partes. A primeira é dedicada aos resultados referentes aos complexos de Cu(I). Nela são apresentadas as caracterizações dos novos compostos e seu desempenho em dispositivos multicamada processados totalmente por solução. Neste horizonte de caracterização e aplicação em OLEDs, a segunda parte é reservada aos complexos de B(III). A terceira parte é destinada à caracterização do novo PAH puro, em particular suas propriedades luminescentes, na perspectiva da aplicação futura em dispositivos eletro-ópticos, especialmente OLEDs.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo é uma revisão bibliográfica e tem caráter teórico. Inicia com algumas noções sobre semicondutores orgânicos e dedica especial atenção aos seus mecanismos de emissão. Em seguida, os PAHs, complexos de B(III) e complexos de Cu(I), são abordados em seus aspectos particulares pertinentes na perspectiva das aplicações em OLEDs. Por fim, os OLEDs são abordados a partir de sua estrutura, mecanismo de funcionamento, materiais empregados e aspectos que influenciam o seu desempenho.

1.1 Semicondutores orgânicos

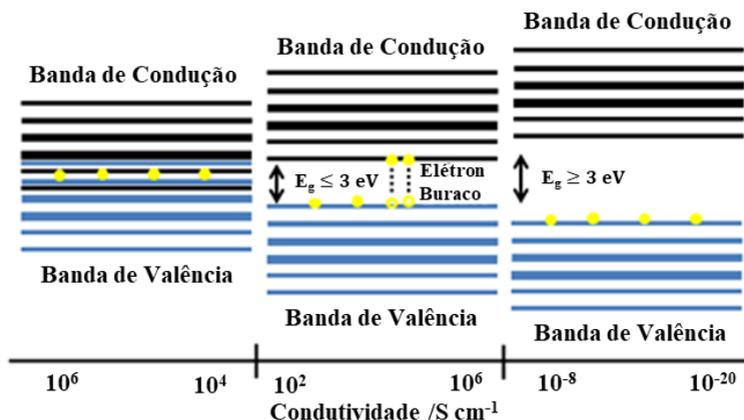
Os semicondutores são uma classe de materiais largamente utilizada em tecnologia nas últimas décadas. A invenção do transistor, em 1947, alavancou inúmeras pesquisas, descobertas e aplicações destes materiais a partir da década de 1950 [29]. Inicialmente, apenas semicondutores inorgânicos, especialmente silício e germânio, receberam atenção. Entretanto, em 1977, a demonstração de que o poliacetileno dopado com Iodo conduzia eletricidade [30] foi o ponto de partida para pesquisas e aplicações de semicondutores orgânicos e conduziu à eletrônica orgânica, ao final da década de 1980.

A física do estado sólido, um importante ramo da física da matéria condensada que se debruça sobre o estudo de semicondutores, classifica os sólidos (ou matéria rígida) como condutores (ou metais), isolantes e semicondutores. Esta classificação está baseada na “teoria de bandas” [31]. De acordo com esta teoria, os níveis de energia dos átomos são perturbados devido à interação de uns com os outros, formando um conjunto de muitos níveis de energia bastante próximos (quase um contínuo) conhecidos como bandas. Uma banda de energia ocupada completamente por elétrons de valência é chamada de banda de valência, enquanto uma banda vazia ou parcialmente preenchida por elétrons é chamada de banda de condução. A separação de energia entre as duas bandas é conhecida como banda proibida (ou *band gap*).

Os materiais classificados como condutores (ou metais) não apresentam banda proibida ou ela é muito pequena, de modo que elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução em temperatura ambiente. Estes materiais apresentam uma alta condutividade elétrica (10^4 - 10^6 S cm⁻¹), já que os elétrons se movem livremente pela banda de condução (figura 1.1 a). Os metais são um exemplo de materiais condutores. Por outro lado, os sólidos

classificados como isolantes apresentam uma banda proibida muito grande, que torna praticamente impossível a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (figura 1.1c). O gap de energia (E_g) destes materiais geralmente é maior que 3 eV e sua condutividade elétrica é muito baixa (10^{-20} - 10^{-8} S cm^{-1}). A borracha e o diamante são exemplos de materiais isolantes. Os sólidos classificados como semicondutores têm uma banda proibida intermediária, com um E_g menor que 3 eV. Assim, os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução por excitação térmica, elétrica, óptica, etc, iniciando a condução elétrica (10^{-6} - 10^2 S cm^{-1}). Quando um elétron é promovido para a banda de condução surge uma “vacância” ou “buraco” na banda de valência, que se comporta como um portador de carga positiva (figura 1.1b). Os sólidos covalentes formados por elementos do grupo IV, com exceção ao carbono, e os compostos formados pelos elementos dos grupos III e V da tabela periódica são exemplos de materiais semicondutores [31].

Figura 1.1: a) Elétrons se movendo livremente na banda de condução em um sólido condutor, cujo $E_g \cong 0$; b) elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, cujo $E_g (\leq 3 \text{ eV})$ não é muito grande, dando origem a um buraco na banda de valência; c) elétrons impedidos de chegar à banda de condução devido ao grande $E_g (\geq 3 \text{ eV})$ em um sólido isolante.



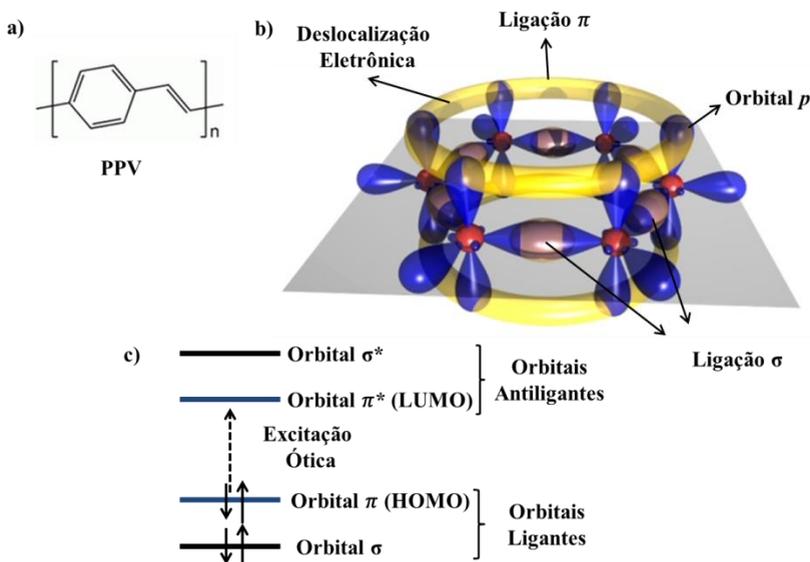
Fonte: Adaptado de [31].

O modelo de bandas é utilizado para o tratamento de semicondutores inorgânicos cristalinos. Entretanto, os semicondutores

orgânicos ou moleculares, geralmente amorfos, são analisados a partir dos orbitais moleculares. De acordo com essa perspectiva, é comum tratar o HOMO (Orbital Molecular Mais Alto Ocupado – *Highest Occupied Molecular Orbital*) analogamente a banda de valência e o LUMO (Orbital Molecular Mais Baixo Desocupado – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) a banda de condução. A separação entre eles é a banda proibida e o *gap* de energia é dado por $E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$.

Os semicondutores orgânicos em geral têm no sistema π -conjugado o âmago de suas propriedades eletrônicas e fotofísicas. Este sistema é formado pela alternância de ligações σ e π entre os átomos de carbono e/ou heteroátomos ao longo de um segmento planar (figura 1.2a). As ligações do tipo π são formadas pela sobreposição de orbitais p fora dos eixos de ligação, o que permite uma maior deslocalização de elétrons. A deslocalização eletrônica facilita a condução de carga, já que os elétrons podem se mover entre os átomos de carbono com baixa barreira de potencial em relação ao potencial de ionização. Os orbitais p estão sobrepostos num plano perpendicular ao que contém as ligações σ e dão origem às ligações π (figura 1.2b). Destas, surgem o orbital ligante π e antiligante π^* , que são o HOMO e o LUMO, respectivamente. A diferença de energia entre os orbitais σ é muito maior que a entre os orbitais π e π^* , de modo que as ligações σ são responsáveis pela rigidez do material, enquanto as ligações π são responsáveis pelas suas propriedades ópticas e elétricas. A banda proibida entre os orbitais π está entre 1.5 e 3 eV, de modo que as transições entre estes orbitais podem ocorrer por absorção e emissão de luz no espectro visível.

Figura 1.2: a) Estrutura química do PPV mostrando a alternância de ligações simples e duplas entre os átomos de carbono (incluindo anéis aromáticos); b) ligações σ e orbitais p com a deslocalização eletrônica, que dão origem às ligações π ; c) níveis de energia dos orbitais σ e π e a excitação óptica entre os orbitais ligante π (HOMO) e antiligante π^* (LUMO).



Fonte: Adaptado de [32].

Em suma, o sistema π -eletrônico conjugado com deslocalização eletrônica decorrente da alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono da cadeia principal proporciona a geração e condução de carga nos semicondutores orgânicos. Estes são processos vitais para que essa classe de materiais possa ser empregada em dispositivos eletrônicos.

1.1.1 Luminescência

A geração de carga em semicondutores orgânicos pode levar a fenômenos de luminescência. Dentre eles, os fenômenos de fluorescência, fosforescência, TADF e DF gerada por TTA são de particular interesse quando o objetivo é aplicar um semicondutor orgânico em OLEDs.

O termo luminescência foi cunhado por Eilhar no ano de 1888 para descrever “os fenômenos luminosos que não dependem exclusivamente do aumento da temperatura” [33]. Atualmente, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) define luminescência como “emissão espontânea de radiação de uma espécie eletrônica ou vibracionalmente excitada em desequilíbrio térmico com o ambiente”[34]. Ou seja, o processo de luminescência é o decaimento de elétrons do estado excitado para o estado fundamental acompanhado da emissão de fótons. No caso dos semicondutores orgânicos, a luminescência ocorre quando elétrons decaem entre estados eletrônicos de menor energia, geralmente do LUMO para o HOMO.

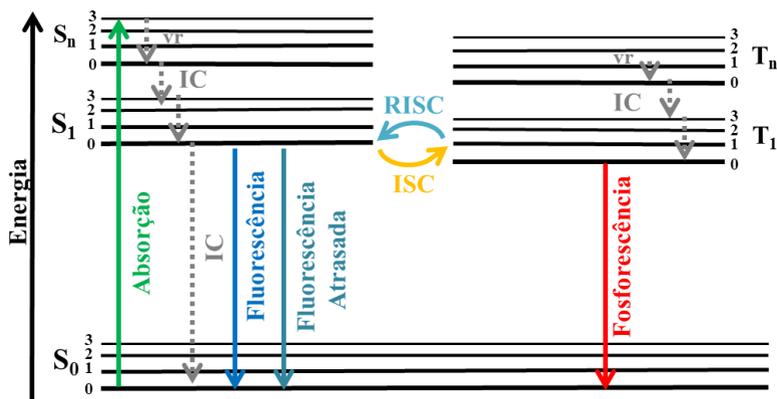
A luminescência pode ser classificada de acordo com o modo de excitação. Ela é chamada de fotoluminescência quando a excitação é feita via fótons; eletroluminescência quando é feita via campo elétrico; sonoluminescência quando é feita via ultrassom; triboluminescência quando é feita via atrito; e quimiluminescência quando é feita via reações químicas [35]. A fotoluminescência e a eletroluminescência são de particular interesse, já que esta é o princípio fundamental dos OLEDs, enquanto aquela permite perscrutar e compreender a configuração eletrônica dos semicondutores orgânicos.

1.1.1.1 Fotoluminescência

Após uma molécula ser excitada opticamente para um estado discreto de maior energia, o seu retorno ao estado fundamental pode envolver vários processos: fluorescência, conversão interna (IC- *Internal Conversion*), mudança na conformação molecular, formação de excímero e excíplex, transferência de energia e carga, e cruzamento intersistema, que pode levar à fosforescência ou DF [35]. O diagrama de Perrin-Jablonski (figura 1.3) ilustra os processos radiativos e não radiativos de interesse nesta tese envolvidos na fotoluminescência a partir das curvas de energia potencial do sistema em uma geometria fixa, de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer³. Nela está representado o estado fundamental S_0 , os estados excitados singletos S_1, S_n e tripletos T_1, T_n com os respectivos níveis vibracionais 1, 2, 3 e as possíveis transições.

³ A aproximação de Born-Oppenheimer é uma das aproximações fundamentais da mecânica quântica, que consiste no desacoplamento entre o movimento eletrônico e do núcleo.

Figura 1.3: Diagrama de Perrin-Jablonski ilustrando a absorção, processos radiativos e não radiativos envolvidos na fotoluminescência.



Fonte: Adaptado de [35].

De acordo com regras de seleção de spin, apenas transições entre estados de mesma multiplicidade são permitidas. Assim, a absorção de um fóton pode levar a molécula do S₀ para um estado excitado singlete S_n. O princípio de Franck-Condon considera que a transição eletrônica durante a absorção de um fóton é um processo instantâneo (10⁻¹⁵s) e envolve apenas um rearranjo de elétrons, já que os núcleos são pesados demais para se reajustarem neste curto tempo. Entretanto, após a absorção, os núcleos devem se rearranjar, o que leva ao relaxamento vibracional (*vr* - *vibrational relaxation*), um processo não radiativo com tempos de duração da ordem de 10⁻¹⁴ a 10⁻¹¹s que não envolve a transição entre estados eletrônicos [35].

A transição não radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spin (S_n→S_{n-1} e T_n→T_{n-1}) é chamada conversão interna (IC - *Internal Conversion*). Ela comumente é seguida da *vr* até o nível eletrônico mais baixo de um estado eletrônico. A transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spin é conhecida como fluorescência (S_n→S₀). Este processo tem como característica os curtos tempos de vida, da ordem de 10⁻⁹-10⁻⁶ s, com pequenos deslocamentos de Stokes⁴. O espectro de emissão é uma imagem

⁴ O deslocamento Stokes é o afastamento entre o máximo da banda de absorção de menor energia e o máximo da banda de emissão.

espelhada do espectro de absorção em sistemas cuja geometria do estado excitado é quase idêntica ao estado fundamental [36].

Quando há a possibilidade de acoplamento spin-órbita (SOC – *Spin-Orbit Coupling*), a regra de seleção de spin pode ser relaxada e, então, a transição entre estados de diferentes multiplicidades pode ocorrer. A transição não radiativa entre estes estados ($S_1 \rightarrow T_1$, por exemplo) é conhecida como cruzamento intersistema (ISC – *Inter System Crossing*). O ISC é um processo adiabático que envolve uma mistura de estados singletos e tripletos no nível vibrônico. A transição radiativa entre estados de diferente multiplicidade ($T_n \rightarrow S_0$) é conhecida como fosforescência. Este processo tem como característica os longos tempos de vida, da ordem 10^{-6} - 10^2 s e geralmente apresenta maiores deslocamentos de Stokes, já que comumente o estado tripleto é mais estável que o singleto. O processo de fosforescência é mais acentuado com a redução da temperatura, já que em temperatura ambiente as colisões entre as moléculas são maiores e o processo de IC é favorecido [35].

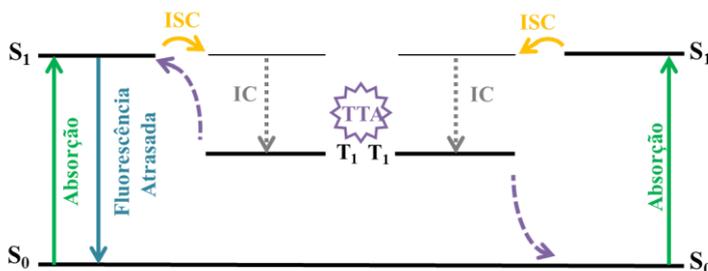
Se a diferença de energia entre um estado singleto e um tripleto for pequena (da ordem da temperatura ambiente $\approx k_B T$) e o tempo de vida do tripleto for suficientemente longo, um cruzamento intersistema reverso (RISC – *Reverse Inter System Crossing*) ($T_1 \rightarrow S_1$) pode ocorrer e a população do S_1 pode decair radiativamente para o S_0 . Este fenômeno é conhecido como TADF. O espectro de emissão é o mesmo da fluorescência, mas o tempo de vida é muito maior em relação à fluorescência e menor que a fosforescência, da ordem de microssegundos. Esta transição depende principalmente da temperatura e da diferença de energia entre os estados singleto e tripleto, de modo que pode ser suprimida com a redução significativa da temperatura [37].

O SOC está no cerne do processo de fosforescência e TADF, que são proporcionais a sua magnitude. Ele é o resultado de efeitos relativísticos e da interação entre o momento magnético orbital e o momento magnético de spin do elétron. Estes efeitos ocorrem próximos aos núcleos, que são capazes de modificar o movimento orbital dos elétrons e levar a alterações no momento magnético, mas conservam o momento angular total. Assim, o SOC é proporcional à carga nuclear z ($\propto z^2 - z^4$). Quando o SOC ocorre devido a esta proporcionalidade com a carga nuclear, o efeito é conhecido como efeito do átomo pesado, já que em moléculas com átomos leves ele é pouco evidenciado [36]. Ainda, o SOC pode ocorrer devido a uma mudança do momento angular total durante a inversão de spin. Neste caso, ele se torna dependente da simetria dos orbitais envolvidos na transição eletrônica, de modo que

sua magnitude depende da ortogonalidade dos estados singleto e tripleto [36].

A interação de moléculas excitadas podem gerar processos de aniquilação. Dependendo dos estados excitados que interagem, podem ocorrer processos de aniquilação singleto-singleto (SSA-*Singlet-Singlet Annihilation*), aniquilação singleto-tripletto (STA- *Singlet-Triplet Annihilation*) ou tripletto-tripletto (TTA). Em particular, o processo de aniquilação tripletto-tripletto pode levar à DF. A figura 1.4 apresenta o esquema simplificado do processo de DF gerada por TTA envolvendo duas moléculas.

Figura 1.4: Esquema simplificado do processo de DF gerada por TTA envolvendo duas moléculas.



Após a excitação e ISC, dois estados excitados tripletos de diferentes moléculas podem colidir e gerar um estado excitado intermediário, que pode ser transferido para o nível singleto, tripleto ou quintupletto. Caso ocorra o decaimento do singleto, o fenômeno é conhecido como DF gerada por TTA. O espectro de emissão é o mesmo da fluorescência, com um tempo de vida maior que a fluorescência e menor que a fosforescência, da ordem de microssegundos. Estados tripletos com longos tempos de vida favorecem o processo TTA. A taxa de decaimento de éxcitons tripletos é expressa pela equação:

$$\frac{d[T]}{dt} = G_T - \beta[T] - k_{TTA}[T]^2 \quad (1)$$

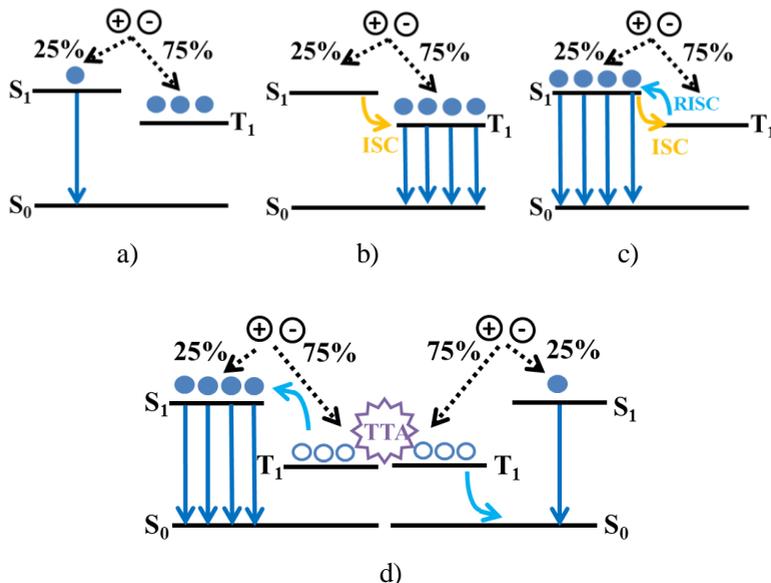
onde G_T é a taxa de geração de tripletos, β é a soma das constantes de decaimento radiativa (k_r) e não radiativa (k_{nr}) e k_{TTA} é a constante de aniquilação TTA [38]. De acordo com a equação (1), os processos de fluorescência, fosforescência, TADF e DF gerada por TTA podem coexistir.

1.1.1.2 Eletroluminescência

A eletroluminescência é resultado da recombinação de buracos e elétrons em dispositivos optoeletrônicos. Após serem injetados pelo ânodo e cátodo, respectivamente, os buracos e os elétrons se recombinam formando um estado ligado chamado éxciton, que pode decair radiativamente. Elétrons e buracos são férmions de spin meio, de modo que o éxciton obedece às regras da mecânica quântica. A multiplicidade de spin é dada por $m = 2S + 1$, onde $S = \sum S_i$ e $S_i = \pm \frac{1}{2}$. Assim, existe uma combinação ($m=1$) que forma um éxciton com $S=0$, conhecido como éxciton singleto, e três combinações ($m=3$) que formam um éxciton com $S=1$, chamado éxciton tripleto. Isto significa que os éxcitons são formados na proporção de 25% de singletos e 75% de tripletos no processo de eletroluminescência [39].

De acordo com as regras de seleção de spin, apenas a população do singleto pode decair radiativamente (fluorescência). Assim, a emissão é limitada a 25% (figura 1.5a). Entretanto, quando há possibilidade de SOC, as regras de seleção são relaxadas e a população do tripleto pode decair radiativamente (fosforescência). Além disso, a população do singleto pode migrar pra o tripleto via ISC e a emissão pode chegar a 100% (figura 1.5b). O SOC também permite o RISC, de modo que a população do tripleto pode migrar para o singleto e decair radiativamente (TADF), com uma emissão que pode chegar a 100% (figura 1.5 c). No processo de TTA as estatísticas de spin permitem a formação de um estado singleto, três tripletos ou cinco quintupletos. Entretanto, os estados quintupletos geralmente envolvem altas energias e podem ser desconsiderados. Assim, o processo de TTA pode proporcionar emissões com eficiência de 62,5% (25% singletos + 75%/2 tripletos convertidos em singletos) (figura 1.5 d) [40].

Figura 1.5: Mecanismos de emissão eletroluminescente: a) fluorescência; b) fosforescência; c) TADF; e d) DF gerada por TTA.



Fonte: Adaptado de [41].

Historicamente, emissores fluorescentes foram os primeiros a serem explorados, especialmente polímeros. O limite teórico de eletroluminescência de 25% conduziu à pesquisa de materiais fosforescentes, especialmente aqueles contendo metais pesados como o irídio e platina, que demonstraram eficiências de praticamente 100%. Entretanto, estes compostos são onerosos e apresentam problemas de degradação e estabilidade na emissão. Para contornar estes inconvenientes, recentemente as pesquisas se voltaram para emissores TADF, que proporcionam emissões próximas a 100% sem a presença de átomos pesados. Porém, estes emissores são extremamente dependentes do meio (solvente, matriz, concentração, etc.) e não apresentam uma eletroluminescência satisfatoriamente estável [42]. Em particular, a emissão estável e eficiente na faixa do azul ainda é um grande desafio [37]. Nesta faixa, os emissores com DF gerada por TTA são os mais estáveis, apesar da eficiência limitada a 62,5% [17].

1.1.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH)

Os PAHs são explorados para aplicações em eletrônica orgânica, especialmente em OLEDs, desde o trabalho pioneiro de Bernanose com o antraceno, na década de 50 [9]. Atualmente, eles são largamente empregados como transportadores/bloqueadores, hospedeiros e emissores em OLEDs [43]. Compostos com fluorescência e DF gerada por TTA são de particular interesse na construção de dispositivos com emissão estável e longo tempo de duração (>100 mil horas) na faixa azul (e branco), apesar da intrínseca limitação de eficiência [44].

Os PAHs são moléculas que possuem dois ou mais anéis aromáticos [45]. Os anéis aromáticos proporcionam um sistema π eletrônico deslocalizado e rigidez molecular, o que geralmente confere inerente estabilidade e elevado rendimento quântico, principalmente de fluorescência. Por outro lado, eles podem levar a processos de cristalização, perdas na eficiência e pureza da emissão, que são induzidas por agregação ou formação de excímeros⁵. Geralmente, estes inconvenientes são contornados pela introdução de “esqueletos moleculares” ou grupos volumosos, que permitem a construção de estruturas não planares [46].

Estes materiais são versáteis e suas propriedades podem ser facilmente moduladas pela variação no número, posição dos anéis aromáticos e introdução de grupos funcionais, como doadores e aceitadores. Nesta perspectiva, compostos com emissões do ultravioleta (UV) ao infravermelho próximo (NIR – *Near Infra Red*) já foram relatados [27]. As emissões na faixa do visível se destacam pela elevada pureza de cor, que são de grande interesse para aplicações em *displays*. Ainda, a introdução de grupos flexíveis permite explorar as propriedades de auto-organização destes compostos, como é o caso dos cristais líquidos discóticos [47].

Os derivados de antraceno estão entre as moléculas mais estudadas para aplicação como emissores em OLEDs, em particular, aqueles que contêm o grupo 9,10-difenilantraceno. Estes compostos são atraentes por apresentarem estabilidade e elevados rendimentos de emissão com elevada pureza de cor, principalmente no azul. A estrutura molecular não planar deste grupo inibe a cristalização e perdas de fluorescência decorrentes de interações moleculares, enquanto a presença de grupos funcionais permite a modulação do espectro de

⁵ São estados excitados bimoleculares não localizados.

emissão. Nesta esteira, derivados de fluoreno também têm se destacado. Diferentes ligantes, como 2-(diphenylamino)fluoren-7-ylvinylarene, têm sido ancorados aos derivados de fluoreno a fim de evitar especialmente a formação de excímeros, que comprometem a pureza de cor nestes compostos [48]. Oligofluorenos em forma de estrela com estrutura não planar mostraram elevados rendimentos de emissão e excelentes propriedades de formação de filmes, inclusive por deposição via solução. A síntese de compostos com estruturas não planares também foi explorada em derivados de pireno e naftaleno. Diversos grupos foram utilizados a fim de minimizar efeitos de agregação molecular e aliar estabilidade molecular ao elevado rendimento quântico de emissão [46].

A utilização de heteroátomos (N, B, S, O, P,...) em PAHs é outra importante alternativa para a modulação das propriedades destes compostos, em particular as propriedades eletrônicas e de transporte de portadores de carga [49]. A inserção de heteroátomos proporcionou a síntese de um vasto conjunto de grupos funcionais heterocíclicos com propriedades físico-químicas específicas [50]. PAHs cujas propriedades foram delineadas pela utilização de heteroátomos são uma expressiva classe de transportadores/bloqueadores de portadores de carga e hospedeiros empregados em OLEDs atualmente [51].

Em condições ambiente (25 °C e sob presença de oxigênio), PAHs puros são fluorescentes em sua quase absoluta maioria. Poucas emissões fosforescentes proporcionadas por transições eletrônicas entre orbitais não coplanares sob estas condições foram relatadas [52]. Nenhuma emissão TADF foi observada para esta classe de compostos e, conforme será apresentado no capítulo de resultados, o primeiro caso de emissão por DF gerada por TTA em presença de oxigênio será detalhado nesta tese. Em geral, a coordenação de heteroátomos a fim de permitir o SOC e o ISC é a estratégia mais utilizada para obter emissões fosforescentes [28, 53] e TADF [54, 55]. Compostos que apresentam DF gerada por TTA, geralmente também contêm heteroátomos. Recentemente, um derivado de pireno contendo heteroátomos apresentou elevada eficiência e estabilidade com emissão no azul profundo, significativa contribuição de DF gerada por TTA [17].

Atualmente, a pesquisa de PAHs para aplicação em OLEDs está voltada para a obtenção de compostos emissores eficientes e estáveis. Em particular, materiais com DF e fosforescência têm atraído a atenção e são uma alternativa promissora para a síntese de compostos eficientes sem metais pesados. Além disso, o processamento em solução destes compostos ainda é um desafio, devido aos problemas inerentes de

dissolução e formação de filmes finos por conta da sua estrutura molecular.

1.1.3 Complexos de B(III)

O B é o único não metal do grupo 13 da tabela periódica. Assim como os demais elementos deste grupo, ele possui três elétrons na camada de valência e um orbital p vazio. Estas características fazem dele um ácido de Lewis, que pode ser complexado com ligantes oxigenados e nitrogenados, entre outros, formando ligações covalentes estáveis. Devido à natureza destas ligações, complexos π -conjugados de B(III) apresentam interessantes propriedades eletrônicas, que os tornam bons candidatos para aplicações em eletrônica orgânica, especialmente em OLEDs [25, 56]. Ainda, eles apresentam um processo de síntese rápido, simples e de baixo custo.

As propriedades dos complexos de B(III) podem ser facilmente moduladas pela coordenação de diferentes ligantes orgânicos. Nesta perspectiva, compostos com emissões que vão do azul [19] ao infravermelho próximo (NIR) [46] já foram relatadas. A utilização de ligantes rígidos, aliados ao centro de B, também permite suprimir caminhos de decaimentos não radiativos, aumentar a estabilidade e o rendimento da emissão radiativa nestes materiais [56]. Ainda, a natureza do ligante orgânico permite a síntese de materiais com elevado transporte de portadores de carga. Estas peculiaridades, aliadas à possibilidade de deposição via solução ou evaporação, levaram os complexos de B(III) a serem explorados como emissores [24, 25, 56-58] e transportadores em OLEDs [59].

Diversas classes de complexos de B(III) para aplicação como emissores em OLEDs têm sido estudadas nos últimos anos. Os complexos da família BODIPY (4,4-difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-azas-indaceno) e seus derivados foram os mais explorados, devido a sua versatilidade, especialmente em se tratando da variação no espectro de emissão, e baixa agregação [60]. No entanto, esta classe exhibe pequenos deslocamentos de Stokes, o que diminui o rendimento de emissão devido à autoabsorção. Além disso, existem dificuldades na produção em grandes quantidades de material e as emissões estão majoritariamente entre 500 e 800 nm, o que não é de interesse para a construção de OLEDs fluorescentes [61]. Recentemente, complexos baseados no ligante 2-(benzotiazol-2-il)fenol (HBT) surgiram como uma possibilidade para contornar estes inconvenientes. Eles apresentam deslocamentos de Stokes significativos e elevadas intensidades de

fluorescência. Além disso, a modulação de cor é facilmente realizada pela coordenação de ligantes funcionais [24].

Nas últimas décadas, complexos de B(III) com fluorescência, foram os mais explorados para aplicações como emissores em OLEDs. Recentemente, o trabalho pioneiro de Adachi [62] impulsionou a pesquisa de compostos com TADF. Os materiais contendo grupos doadores e aceitadores com elevada ortogonalidade são os mais estudados [63]. Eles se destacam pela elevada eficiência e brilho. Por outro lado, a baixa pureza de cor e a instabilidade ao ambiente ainda precisam ser contornados [54]. Complexos de B(III) com fosforescência [64] e DF gerada por TTA [15] já foram sintetizados. Entretanto, não há relatos de OLEDs baseados em complexos de B(III) com este mecanismo de emissão.

Atualmente, a pesquisa de novos complexos de B(III) para aplicações em OLEDs tem como horizonte o desenvolvimento de emissores eficientes, estáveis e com elevada pureza de cor, principalmente na faixa do azul. O problema da degradação provocada pelo ambiente, sobretudo pela umidade, ainda precisa ser superado. Além disso, esforços no sentido de melhorar a solubilidade e as propriedades de formação de filmes finos via deposição por técnicas em solução ainda são necessários, visto que não há relato de OLED eficiente processado totalmente por solução baseado nesta classe de materiais.

1.1.4 Complexos de Cu(I)

Os complexos de Cu(I) surgiram recentemente como uma alternativa aos complexos que contém metais de transição pesados, como irídio e platina. Ao contrário destes metais, o cobre é um elemento abundante na crosta terrestre, de fácil obtenção, purificação e baixo custo. Os complexos de Cu(I) são versáteis, de modo que suas propriedades podem ser facilmente alteradas pela variação dos ligantes orgânicos em processos de síntese fácil e de alto rendimento. Assim, estes compostos são de grande interesse para aplicações em eletrônica orgânica, especialmente como emissores em OLEDs [21].

O cobre é um metal de transição⁶ ao qual pode ser coordenada uma grande variedade de ligantes orgânicos a fim de formar complexos

⁶ Os metais de transição são definidos pela IUPAC como todo elemento cujo átomo possui um subnível atômico *d* incompleto ou que possa vir a

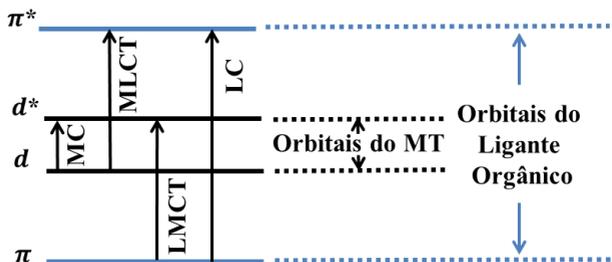
luminescentes. Os complexos luminescentes se restringem àqueles contendo o Cu(I), devido a características intrínsecas da estrutura eletrônica do metal. Complexos mono e dinucleares com geometria tetraédrica podem ser neutros ou catiônicos. No caso de compostos carregados, a neutralidade é mantida através de um contraíon. O contraíon pode interferir no funcionamento do OLED. Assim, complexos neutros são mais indicados para aplicações em dispositivos [66].

Na esteira do mecanismo de emissão dos complexos de metais de transição, a emissão de complexos de Cu(I) depende do íon central e dos ligantes orgânicos. De acordo com o mecanismo de transferência de carga metal-ligante (MLCT - *Metal to Ligand Charge Transfer*) [67], as transições eletrônicas em complexos de metais de transição podem ser compreendidas a partir de dois estados fundamentais, o HOMO do íon metálico (HOMO_d) e do ligante orgânico (HOMO_π), e dois estados excitados, o LUMO do íon metálico (LUMO_{d*}) e do ligante orgânico (LUMO_{π*}). A partir destes níveis de energia, entre outras, podem ocorrer quatro transferências de carga distintas (figura 1.6):

1. Excitação HOMO_π → LUMO_{π*}. Esta excitação envolve apenas os níveis de energia do ligante orgânico. É uma excitação do tipo $\pi\text{-}\pi^*$, entre o HOMO e LUMO do ligante orgânico, conhecida como LC (*Ligand Centred*);
2. Excitação HOMO_d → LUMO_{π*}. Esta excitação envolve os níveis de energia do íon de MT e do ligante orgânico. É uma excitação do tipo $d\text{-}\pi^*$. Ou seja, trata-se da transferência de um elétron da banda de valência (HOMO) do íon central para o LUMO do ligante orgânico, conhecida como MLCT;
3. HOMO_d → LUMO_{d*}. Esta excitação envolve apenas os níveis de energia do íon de MT. É uma excitação do tipo $d\text{-}d^*$, entre a banda de valência (HOMO) e a de condução (LUMO) do íon metálico, conhecida como MC (*Metal-to-Metal Charge Transition*).
4. HOMO_π → LUMO_{d*}. Esta excitação envolve os níveis de energia do ligante orgânico e do íon de MT. É uma excitação do tipo $\pi\text{-}d^*$. Ou seja, trata-se da transferência de um elétron do HOMO do ligante orgânico para a banda de condução (LUMO) do íon de MT, conhecida como “transferência de carga ligante-metal” (LMCT - *Ligand to Metal Charge Transfer*).

formar cátions com um subnível d incompleto, representados pelo grupo d da tabela periódica, grupo 3 ao 12 [65].

Figura 1.6: Mecanismo de transferência de carga LMCT ilustrando as transições do tipo LC, MLCT, LMCT e MC a partir dos orbitais do MT e do ligante orgânico.



Fonte: Adaptado de [67].

Os complexos de Cu(I) não apresentam transições do tipo MC e LMCT porque a configuração eletrônica $3d^{10}$ do Cu(I) tem todos os orbitais d preenchidos [68]. Assim, geralmente a sua emissão é essencialmente de caráter MLCT, enquanto as transições do tipo LC são observadas em maiores energias. As bandas de absorção de caráter LC e MLCT são bem definidas e se encontram tipicamente no ultravioleta (UV) e próximas ao visível, respectivamente [36].

Os ligantes orgânicos são os principais responsáveis pela localização dos níveis de energia dos complexos de Cu(I), especialmente do mais baixo estado excitado MLCT. Assim, eles são imprescindíveis para a modulação da cor de emissão. Em geral, o rendimento de emissão decorrente do SOC depende principalmente do íon de cobre. Todavia, o ligante orgânico pode contribuir significativamente para o seu aumento pela supressão de caminhos de decaimentos não radiativos gerados pelas distorções no estado excitado da estrutura tetraédrica típica destes compostos [69]. Neste sentido, as diversas classes de ligantes orgânicos empregadas permitiram emissões em todo o espectro do visível, incluindo uma emissão dupla que resultou no branco [70], e compostos altamente eficientes, com rendimentos de praticamente 100% [71].

As fosfinas, como o bis(2-(difenilfosfani)fenil) (POP) e trifenilfosfina (PPh_3), são uma das classes de ligantes mais utilizadas em complexos de Cu(I). Elas são de particular interesse porque fornecem rigidez aos complexos, o que inibe decaimentos não radiativos e aumenta a eficiência [72]. Aumentos na estabilidade térmica também foram observados com o emprego desta classe de ligantes. Ligantes heterocíclicos quelato, como $N^{\wedge}N$ e $N^{\wedge}C$, são bastante utilizados para a

modulação de cor, já que eles permitem a fácil modificação do sistema π conjugado e adição de grupos de natureza doadora ou aceitadora [73]. A introdução de haletos também proporcionou rendimentos quânticos próximos a 100% em compostos com TADF, porém com tempo de vida elevado [74, 75].

OLEDs altamente eficientes baseados em complexos de Cu(I), comparados aos baseados em irídio, já foram relatados [22]. No entanto, a construção de dispositivos altamente eficientes processados por solução ainda é um desafio [66]. Não há relatos de dispositivos totalmente processados por solução. Isto decorre da sensibilidade intrínseca destes compostos a solventes e, em particular à água e ao oxigênio [74].

Atualmente, a pesquisa envolvendo complexos de Cu(I) para aplicação como emissor em OLEDs tem como objetivo aliar estabilidade à eficiência. Neste sentido, compostos para processamento em solução são de especial interesse. Esforços também são feitos no sentido de reduzir o tempo de vida no estado excitado, a fim de evitar processos indesejados no dispositivo, como a TTA, que reduzem o seu desempenho.

1.2 OLEDs

O OLED é um dispositivo emissor de luz que consiste da sobreposição de filmes finos de materiais orgânicos com diferentes funcionalidades ensanduichados entre um cátodo e um ânodo que emite luz em resposta a uma corrente elétrica. Existem inúmeras estruturas possíveis para um OLED e diversas técnicas para deposição das camadas orgânicas.

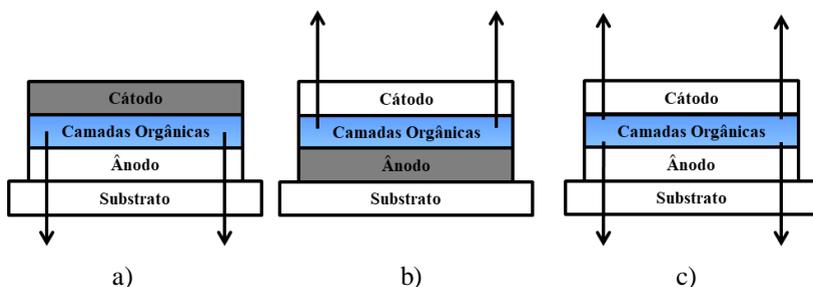
1.2.1 Fabricação e estrutura

O processo de fabricação dos OLEDs está arraigado ao tipo de material orgânico que se pretende depositar e suas propriedades. Comumente, os materiais empregados nestes dispositivos se dividem em duas classes: moléculas grandes, como polímeros, por exemplo, e moléculas pequenas, como complexos metálicos, por exemplo. A técnica mais comum para deposição dos filmes finos de moléculas pequenas é a evaporação térmica resistiva em sistemas de alto vácuo. No caso dos polímeros conjugados, que degradam com a temperatura, ou de complexos de MT eletricamente carregados que apresentam altíssimo ponto de vapor, utilizam-se técnicas de deposição via solução, como o

spin coating, o *spray coating* e a impressão. A deposição de eletrodos condutores, como óxidos e metais, geralmente é feita via pulverização catódica (*sputtering*) ou evaporação térmica.

As estruturas de OLED podem variar de acordo com o material empregado, o número de camadas e sua espessura. Em geral, as estruturas podem ser classificadas em relação à direção da luz que sai do dispositivo como *bottom emission*, *top emission* ou transparente (figura 1.7). Numa estrutura *bottom emission* a luz atravessa o eletrodo inferior transparente e o substrato, enquanto na *top emission* ela atravessa apenas o eletrodo superior transparente. Numa estrutura transparente, os dois eletrodos são transparentes e a luz passa por ambos. Em estruturas convencionais o ânodo é depositado sobre o substrato, enquanto o cátodo é depositado sobre o substrato em estruturas invertidas.

Figura 1.7: Estrutura convencional de OLED a) *bottom emission*, b) *top emission* e c) transparente.



Quando se iniciou a pesquisa em OLEDs, estruturas simples foram exploradas. Entretanto, no intuito de obter dispositivos mais eficientes e com baixas tensões de operação, as estruturas foram se tornando mais complexas com a adição de camadas injetoras, transportadoras e bloqueadoras de portadores de carga. Um OLED com estrutura simples consiste de um cátodo, uma camada emissora (EML - *Emitting Layer*) e um ânodo transparente sobre um substrato, que pode ser rígido ou flexível (ânodo/EML/cátodo). Um OLED com estrutura convencional consiste de um ânodo transparente, uma camada injetora de buracos (HIL - *Hole Injection Layer*), uma camada transportadora de buracos (HTL - *Hole Transport Layer*), uma camada bloqueadora de elétrons (EBL - *Electron Blocking Layer*), uma EML, uma camada bloqueadora de buracos (HBL - *Hole Blocking Layer*), uma camada transportadora de elétrons (ETL - *Electron Transport Layer*), uma

camada injetora de elétrons (EIL – *Electron Injection Layer*) e um cátodo metálico (Ânodo/HIL/HTL/EBL/EML/HBL/ETL/EIL/Cátodo).

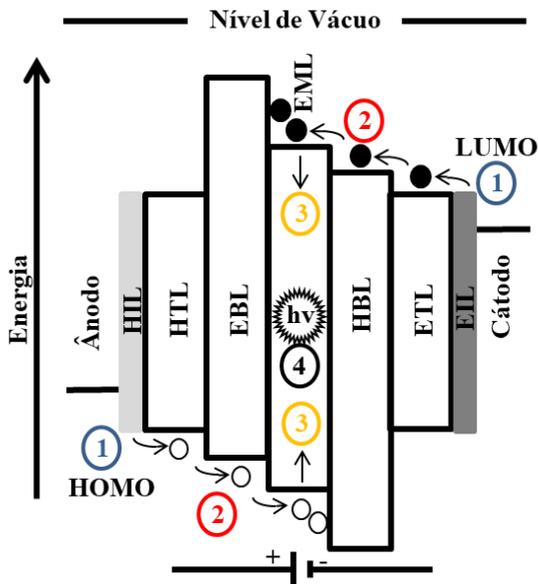
OLEDs com estrutura simples são mais fáceis de fabricar e reproduzir. Todavia, para construir tal dispositivo é necessário o emprego de um semicondutor com boa natureza emissiva, boa mobilidade de portadores de carga e níveis de HOMO e LUMO próximos da função trabalho dos contatos ôhmicos. Caso contrário, a eficiência será baixa [76]. Desta forma, a adição de camadas injetoras, transportadoras e bloqueadoras tem como função facilitar a injeção, confinar e balancear os portadores de carga na EML.

1.2.2 Mecanismo de funcionamento

A eletroluminescência decorrente da recombinação de um elétron e um buraco está no centro do mecanismo de funcionamento de um OLED. De maneira simples, o mecanismo de funcionamento de um OLED de estrutura convencional pode ser descrito em quatro etapas, esboçadas na figura 1.8 [7]:

1. *Injeção*. Ao se aplicar uma diferença de potencial externa de modo direto nos eletrodos (ânodo e cátodo), os buracos são injetados pelo ânodo e os elétrons pelo cátodo; ao serem injetados, os buracos devem vencer uma barreira de energia que consiste da diferença entre as energias do HOMO do material transportador e a função trabalho do ânodo; de modo análogo, ao serem injetados pelo cátodo, os elétrons devem vencer uma barreira de energia que consiste da diferença entre as energias do LUMO do material transportador e a função trabalho do cátodo. Portanto, para que estas barreiras de energia não sejam muito altas é necessário que os níveis HOMO e LUMO estejam próximos da função trabalho do ânodo e do cátodo, respectivamente. As camadas injetoras geralmente reduzem estas barreiras de energia.
2. *Transporte*. Os buracos são transportados pelo HOMO e os elétrons pelo LUMO das camadas transportadoras, bloqueadoras e da camada emissora. Geralmente, o transporte é feito por “saltos” (*hopping*).
3. *Recombinação*. Os portadores de carga, buracos e elétrons, encontram-se numa região, conhecida como zona de recombinação, dando origem a um estado ligado neutro, uma “quase-partícula”, chamada éxciton.
4. *Decaimento e emissão de luz*. Devido à instabilidade energética, o éxciton decai radiativamente emitindo luz, ou não radioativamente, fornecendo energia elástica ao semicondutor (fônons).

Figura 1.8: Mecanismo de funcionamento de um OLED com estrutura convencional em 4 etapas: 1) injeção, 2) transporte, 3) recombinação, 4) decaimento e emissão de luz.



Fonte: Adaptado de [47].

A etapa de injeção de portadores de cargas (1) nos filmes orgânicos a partir dos eletrodos ocorre através do processo de tunelamento tipo Fowler-Nordheim (ou emissão de campo) [79] ou tipo Richardson-Schottky (ou emissão termiônica) [80]. Estes processos estão relacionados às barreiras que os portadores de carga precisam ultrapassar na interface dos eletrodos com os semicondutores orgânicos, respectivamente, conhecida como barreira Schottky. A ocorrência destes processos depende do tipo de eletrodo, dos materiais e da estrutura dos OLEDs construídos [80].

O processo de injeção por tunelamento se baseia na probabilidade não nula que uma função de onda tem de atravessar uma barreira de energia classicamente proibida. Fowler-Nordheim consideraram que os elétrons num metal obedecem às estatísticas de Fermi-Dirac e mostraram que o processo de tunelamento ocorre através de um potencial triangular consequente do campo elétrico na interface metal/semicondutor orgânico, quando se aplica um campo externo

suficientemente grande [81]. Após a injeção de portadores de carga por tunelamento, a densidade de corrente J que atravessa o dispositivo é descrita pela equação:

$$J = \frac{q^3 E^2}{2\pi h \Delta} \left[-\frac{4(2m)^{\frac{1}{2}} \Delta^{\frac{2}{3}}}{3qE\hbar} \right] \quad (2)$$

onde q é a carga elementar do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ m²kg s⁻¹), $\hbar = h (2\pi)^{-1}$, E é a intensidade do campo elétrico, Δ é o valor da barreira de potencial na interface metal/semicondutor orgânico, m é a massa efetiva do portador de carga. O campo elétrico é dado por $E = V d^{-1}$, onde V é o potencial e d a espessura do filme. Na equação, percebe-se que J é função de E e não depende da temperatura.

Por outro lado, o processo de injeção termiônica se baseia na energia térmica. Neste fenômeno, o portador de carga consegue vencer a barreira de potencial na interface metal/semicondutor orgânico quando possui energia térmica suficiente. Após a injeção dos portadores de carga, a equação que descreve J toma a forma:

$$J = \left(-\frac{4\pi m k^2}{h^3} \right) T^2 \exp\left(\frac{\Delta}{KT}\right) \quad (3)$$

onde T é a temperatura absoluta e k é a constante de Boltzmann [82]. Pode-se observar na equação que, neste caso, a densidade de corrente é função explícita da temperatura e não é função do campo elétrico. Caso se queira escrever a equação (3) como função do campo elétrico basta levar em conta o efeito Schottky, que consiste numa redução da barreira de energia na interface metal/semicondutor orgânico. Neste caso, a altura efetiva da barreira (Δ_e) sentida pela partícula na interface é dada por [83]:

$$\Delta_e = \Delta - \left(\frac{3q}{4\pi\epsilon} \right)^{1/2} E^{1/2} \quad (4)$$

onde ϵ é a constante dielétrica do material. Substituindo a equação (4) em (3), a densidade de corrente pode ser escrita como função do campo elétrico e da temperatura.

O transporte de portadores de carga no material orgânico ocorre por *hopping* através dos níveis energéticos (desordenados), guiado pelo campo elétrico aplicado e influenciado pela mobilidade dos portadores e a quantidade de armadilhas no material. Existem diferentes regimes de condução de carga num diodo orgânico, que podem ser observados no perfil da curva logarítmica de J em função de V (figura 1.9).

O regime ôhmico é o regime cuja condutividade é constante e dada apenas pela densidade de portadores de cargas intrínsecos. Neste caso, onde o semiconductor orgânico é tomado como ideal, ou seja, não apresenta armadilhas ou mudança na mobilidade dos portadores de carga com o campo elétrico, J é diretamente proporcional a V e a curva é linear. Neste regime, J é dado pela equação:

$$J = \sigma E = nq\mu E \quad (5)$$

onde σ é a condutividade elétrica, n é a concentração dos portadores de carga e μ é a mobilidade dos portadores de carga. Neste regime, como não existem portadores de carga injetados, o campo elétrico pode ser considerado constante. À medida que o potencial aplicado aumenta, ocorre a injeção e aumento da densidade de portadores de carga, que passam a modular o campo elétrico no interior da amostra. Excessos de portadores de carga, conhecidos como carga espacial, formam-se nas proximidades do eletrodo, o que diminui o campo elétrico no local. Este efeito é conhecido como corrente limitada por carga espacial (*SCLC – Space-Charge Limited Current*). A diminuição do campo elétrico implica na diminuição da velocidade dos portadores de carga na amostra, o que limita J e σ [84]. Para um material livre de armadilhas ou após o preenchimento dos sítios de armadilhas a equação (5) pode ser reescrita, sendo conhecida como a equação de Mott-Gurney [85]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (6)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

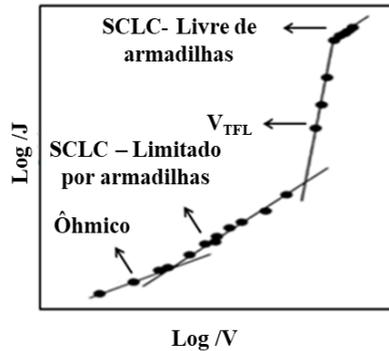
Em dispositivos reais, as armadilhas presentes nos filmes orgânicos afetam o transporte dos portadores de carga. As armadilhas são estados de baixa energia que aprisionam os portadores de cargas. Elas podem ser mais ou menos profundas e decorrem da conformação molecular, presença de impurezas ou dopantes [86]. O Regime SCLC-Limitado por armadilhas é o regime onde a presença de armadilhas diminui J no regime SCLC. Um semiconductor com armadilhas tem sua mobilidade modulada por um fator θ , que é definido pela razão entre a densidade de portadores de cargas livres e a densidade total de portadores de carga (livres e armadilhados). Para este regime, a equação de Mott-Gurney pode ser escrita como [85]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (7)$$

O Regime V_{TFL} (Trap Filled Limit) é o regime intermediário entre o limitado e o livre de armadilhas. Com o aumento do potencial elétrico, a densidade de portadores de carga se torna grande e preenche as armadilhas, resultando num aumento significativo de J . Após o

preenchimento das armadilhas, os portadores de carga injetados são livremente conduzidos. Este regime é conhecido como SCLC-Livre de Armadilhas. O sistema se comporta como um semiconductor perfeito e a equação (6) novamente é válida. Vale destacar que a concentração de armadilhas nos semicondutores orgânicos é muito alta, de modo que este regime é difícil de ser atingido.

Figura 1.9: Diagrama da densidade de corrente em função do potencial elétrico em escala log-log ilustrando os diferentes regimes de condução.



Fonte: Adaptado de [87].

Quando a relação quadrática de J com V ($J \propto V^2$) não é observada experimentalmente, a equação de Mott-Gurney (8) não pode ser utilizada. Uma abordagem alternativa contempla estes casos, considerando a mobilidade dos portadores de carga dependente do campo elétrico [88]:

$$\mu = \mu_0(T)e^{\gamma\sqrt{E}} \quad (8)$$

onde μ_0 é a mobilidade de carga em campo nulo e γ está associado com a simetria dos poços potenciais gerados pelo campo elétrico. Recentemente uma metodologia foi desenvolvida utilizando este modelo para extrair a mobilidade no regime SCLC quando $J \propto V^n$, com $n > 1$ [89].

As etapas de recombinação (3) e emissão de luz (4) estão arraigadas principalmente às propriedades luminescentes intrínsecas dos materiais emissores. Portanto, os éxcitons formados da recombinação do par elétron-buraco obedecem às estatísticas de spin para estados excitados de 1:3 de singleto:triplete e decaem emitindo luz de acordo com o seu mecanismo particular de emissão fluorescente, fosforescente ou de DF.

1.2.3 Materiais para OLEDs

A construção de um OLED com bom desempenho não é tarefa simples, apesar dos constantes avanços na área, principalmente de dispositivos processados por solução. Os desafios vão desde a escolha dos materiais adequados até a otimização dos mecanismos de funcionamento. Um OLED eficiente, estável e com baixa tensão de operação exige uma estrutura que facilite a injeção dos portadores de carga, o seu transporte eficiente e balanceado, bem como o confinamento dos éxcitons nos materiais emissores. Interfaces com elevadas barreiras de energia demandam altas tensões de operação. Um desequilíbrio na quantidade de buracos e elétrons resulta num excesso de corrente, que leva à diminuição de processos radiativos devido à interação do éxciton com os excessos de carga e degradação do dispositivo [90]. Éxcitons dispersos reduzem drasticamente o desempenho do dispositivo. Portanto, o desenvolvimento de OLEDs de estrutura simples se torna bastante difícil. Assim, dispositivos com diversas camadas com diferentes funcionalidades são geralmente construídos.

Atualmente, existem inúmeros materiais disponíveis para aplicações em OLEDs com diferentes funcionalidades. De maneira geral, para que um material possa ser aplicado em dispositivo ele deve: ser passível de deposição (*spin coating*, evaporação, etc); formar um filme uniforme e com baixa rugosidade; ter boa estabilidade físico-química; ter níveis de energia e mobilidade adequados para a sua função; e apresentar elevada temperatura de transição vítrea [81].

Sem o intuito de ser exaustiva, esta seção apresenta materiais com diferentes funcionalidades empregados em OLEDs, em particular os processados em solução, incluindo os utilizados nesta tese.

1.2.3.1 Injetores

Uma boa injeção dos portadores de carga nas camadas orgânicas pode ser obtida minimizando a barreira de energia entre a função trabalho dos eletrodos e os níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais orgânicos. Geralmente, metais e óxidos são empregados como injetores. Porém, compostos orgânicos vêm ganhando espaço recentemente.

No horizonte dos requisitos para aplicação em OLED, um eficiente injetor de buracos deve ter alta função trabalho, de modo a minimizar a barreira de energia entre o eletrodo (ânodo) e o HOMO dos

materiais orgânicos, e elevada condutividade. Comumente são exploradas estruturas *bottom emission*, o que requer injetores de buracos transparentes.

Os óxidos transparentes processados via evaporação são os injetores de buracos mais utilizados, especialmente o óxido de índio e estanho (ITO – *Indium Thin Oxide*). O ITO é um semicondutor tipo n (com abundância de elétrons livre) e embora suas propriedades ópticas, elétricas e morfológicas dependam do processo de deposição, ele geralmente apresenta uma alta condutividade elétrica (entre 10^{20} e 10^{21} S cm^{-1}), boa transmitância no visível (>85%) e baixa rugosidade, em torno de 2 nm. A função trabalho do ITO varia entre 4,5 e 5,0 eV. Os seus inconvenientes são a sensibilidade da sua função trabalho a processos de limpeza e a sua reatividade, que pode levar a migração de íons para as camadas orgânicas [91]. Além disso, o In é um material escasso na crosta terrestre, o que torna o ITO uma opção bastante onerosa e limitada. Recentemente, outros óxidos têm sido explorados para substituir o ITO, como óxido de estanho dopado com flúor (FTO - *Fluorine Thin Oxide*).

Os injetores de buracos poliméricos processados em solução são solúveis em água e insolúveis em solventes orgânicos. O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT:PSS) é o injetor de buracos polimérico mais conhecido, geralmente empregado como camada adicional ao ITO. Ele é de fácil deposição, apresenta boa transmitância, estabilidade físico-química, boas propriedades morfológicas e alta condutividade elétrica. Além disso, sua função trabalho é 5,2 eV, o que diminui significativamente a barreira de potencial em relação ao ITO [92]. Entretanto, a sua acidez, tendência de absorver água e incapacidade de bloquear elétrons efetivamente diminuem a eficiência do dispositivo e contribuem para a sua degradação [92]. Modificações no PEDOT:PSS através da adição de polímeros, como PFI (*Perfluorinated ionomer*) [93] ou grafeno [94] foram realizadas a fim de contornar estes inconvenientes. Porém, ele está sendo substituído.

Diversas classes de materiais têm sido exploradas como alternativa ao PEDOT:PSS. Polímeros como as polianilinas [95] e moléculas pequenas como o HAT-CN (1,4,5,8,9,11-Hexaazatriphenylene) são opções orgânicas mais promissoras [96]. Recentemente, óxidos processados em solução também têm recebido atenção. Em geral, eles são mais estáveis, condutores e com fácil alinhamento dos níveis de energia que compostos orgânicos. O óxido de molibdênio (MoO_3) [97], de tungstênio (WO_3) [98] e o pentóxido de vanádio (V_2O_5) [99] são os mais estudados. Ainda, o grafeno se mostra

como opção devido à facilidade de coordenação de diferentes grupos funcionais [100].

Na esteira dos requisitos para aplicação em OLED, um material injetor de elétrons eficiente deve ter uma baixa função trabalho, de modo a minimizar a barreira de energia entre o cátodo e o LUMO da camada orgânica adjacente. Além disso, ele deve ter alta condutividade e baixa reatividade química. Ele deve ter alta refletância no caso de uma estrutura *bottom emission*, ou transparência, no caso de uma estrutura *top emission* ou transparente.

A EIL geralmente é a última camada em dispositivos convencionais com estrutura *bottom emission*, que são os mais explorados. Isto torna muito difícil o seu processamento em solução. Assim, ela foi depositada via evaporação em sua absoluta maioria ao longo do desenvolvimento da tecnologia OLED. Metais com baixa função trabalho como o Ba e Ca, por exemplo, são atraentes como injetores de elétrons. Entretanto, ao passo que a baixa função trabalho favorece a injeção de elétrons, ela também facilita a oxidação destes materiais, o que prejudica muito o desempenho do dispositivo. Uma alternativa para contornar este problema é a utilização de ligas, como Mg:Ag [101]. Outra consiste em depositar uma camada de material com baixa função trabalho (Ba, por exemplo) seguida de outra de um material com função trabalho mais alta (Al, por exemplo) com o objetivo de isolar a primeira do ambiente [102]. Nesta perspectiva, a utilização de uma fina camada de LiF (fluoreto de lítio)(0,1 a 1,0 nm) ou CsF (fluoreto de céσιο) recoberta de Al é a alternativa mais utilizada atualmente [103].

O Al possui uma função trabalho relativamente alta. Entretanto, é mais fácil de depositar que outros materiais. Assim, ele é um dos metais mais utilizados para injeção de elétrons. A tabela 1.1 mostra os materiais injetores de elétrons mais utilizados e suas respectivas funções trabalho:

Tabela 1.1: Materiais injetores mais utilizados e suas respectivas funções trabalho.

Material	Função Trabalho (eV)
Al	4,1
LiF/Al	2,9
Ca	2,9
Ba	2,9
Mg:Ag	2,9

Mg	3,6
Au	5,1

Recentemente, materiais injetores de elétrons passaram a ser depositados também por solução, impulsionados principalmente pelo desenvolvimento de dispositivos flexíveis e estiráveis. As pastas e nanofios de prata, grafenos funcionalizados [104] e óxidos como o ZnO (óxido de zinco) [105] são os mais utilizados. Os polieletrólitos conjugados a exemplo dos polifluorenos (PFN) também se mostram como alternativa promissora [106].

1.2.3.2 Transportadores

Um transporte eficiente dos portadores de carga pode ser obtido pelo emprego de materiais de adequada mobilidade. Além disso, os transportadores de carga ajudam a reduzir as barreiras de energia para injeção na EML e evitar extinção de éxcitons [107]. Embora materiais orgânicos em geral possam transportar buracos e elétrons, a mobilidade de buracos é significativamente maior que a de elétrons devido à presença de armadilhas. A mobilidade de buracos e elétrons é respectivamente da ordem de aproximadamente 10^{-4} e 10^{-6} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [108]. Assim, o emprego de camadas transportadoras é imprescindível para balancear os portadores de carga na EML.

Diversas classes de compostos são empregadas como transportadores de carga, desde moléculas pequenas orgânicas até polímeros e óxidos. Materiais com baixo potencial de ionização e afinidade eletrônica são explorados como transportadores de buracos, enquanto os de elevado potencial de ionização e afinidade eletrônica são alternativas como transportadores de elétrons. Comumente, materiais transportadores de buracos são também bloqueadores de elétrons e vice-versa, o que ajuda a diminuir a complexidade do dispositivo.

Os materiais transportadores de buracos mais explorados nos últimos anos são as moléculas pequenas. Em particular, elas atraem pela facilidade de síntese e purificação. Processadas via evaporação, destacam-se a família das aminas, a exemplo da Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TcTA); das benzidinas, a exemplo do N,N'-bis(1-naftil)-N,N'-difeníl-1,1'-bifenil-4,4'-diamina (NPB) e dos carbazois, a exemplo do 4,4'-Bis(N-carbazoyl)-1,1'-biphenyl (CBP). Um estudo completo de pequenas moléculas transportadoras de buraco é apresentado por Jhulki [107].

Os polímeros são a classe de transportadores de buracos mais utilizada em dispositivos processados via solução. Apesar de serem difíceis de purificar, eles são atrativos pela facilidade de processamento, a exemplo do poli-(N-vinil carbazol) (PVK) e o Poli[Bis (4-Fenil) (4-Butilfenil) Amina] (Poly-TPD) [92]. Materiais passíveis de processos de *cross link* (ligação cruzada), em que ocorre a ligação covalente entre grupos funcionais de modo a deixar a HTL rígida e impermeável a solventes, também são bastante explorados. O processo de *cross link* pode ser desencadeado óticamente com incidência de luz UV, como em compostos a base de oxetano, como o TPD e 1-Bis [4-[N,N-di(4-tolyl)amino]phenyl] - cyclohexane (TAPC) [109], ou termicamente, como é o caso do TcTA e NPB funcionalizados com grupos estirenos [110] ou perfluorociclobutano [111]. Óxidos metálicos como o tiocianato de cobre (CuSCN) também são empregados como transportadores de buracos [112].

As moléculas pequenas também são a classe mais explorada para o transporte de elétrons, depositadas geralmente via evaporação. O Alq₃, do grupo das quinolinas, foi um dos materiais precursores em pesquisas de transportadores de elétrons [113]. Atualmente, destacam-se os compostos do grupo oxadiazol, como o 1,3-bis[2-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol-5-yl]benzene (OXD-7) e 2-(4-tert-butylphenyl)-5-biphenyl-1,3,4-oxadiazol (PBD); grupo imidazol, a exemplo do 2,2',2'' (1,3,5-Benzinetriyl)-tris (1-phenyl-1-H-benzimidazole) (TPBi); grupo triazol, a exemplo do 3-(biphenyl-4-yl)-5-(4-tertbutylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole (TAZ); grupo piridinas, a exemplo do 1,3,5-Tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene (PmPyPB); grupo fenantrolina, a exemplo do 4,7-diphenyl- 1,10-phenanthroline (Bphen) [114].

O processamento em solução da ETL sobre a EML sem provocar danos como lavagem ou mistura das camadas é um desafio muito grande. A utilização de solventes ortogonais, em particular água e álcool, é a alternativa mais promissora. Entretanto, geralmente os materiais orgânicos têm baixa solubilidade nestes solventes, o que reduz muito as opções. Além disso, a água limita muito o desempenho e estabilidade dos OLEDs. A escolha dos materiais que compõe a EML também é importante para minimizar os danos durante a deposição da ETL. Uma EML baseada em polímeros ou contendo polímeros como materiais hospedeiros é muito mais resistente à ação do solvente que uma que emprega apenas moléculas pequenas. Recentemente, mostrou-se que moléculas pequenas podem ser lavadas mesmo se não forem solúveis no solvente da ETL. Especificamente, quando o peso molecular

da molécula excede um valor limite ela será resistente à ação do solvente e o filme permanecerá intacto [115].

Moléculas pequenas como TPBi, BPhen e TAZ com suficiente dissolução em metanol são depositadas em solução [116]. Ainda, oligoquinolinas que dissolvem em água foram exploradas [117]. Eletrólitos poliméricos solúveis em água/álcool, a exemplo do poly [(9,9-bis (3'-((N,N-dimethyl)-Nethylammonium)-propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctyl- fluorene)] dibromide (PFNBr) [118] são uma alternativa interessante. Estes materiais têm cadeias principais conjugadas altamente deslocadas e cadeias laterais polares e são capazes de alterar os níveis de energia para injeção de elétrons a partir de cátodos com elevada função trabalho [106]. Por outro lado, atrasos na luminância em relação à corrente são observados devido à natureza do transporte iônico [119]. Alguns óxidos, como o ZnO, são uma boa opção para o processamento em solução sem água [120].

1.2.3.3 Bloqueadores

O confinamento eficiente de éxcitons e portadores de carga na EML pode ser obtido através do emprego de materiais bloqueadores com elevados níveis de singleto e tripleto e significativas barreiras de energia no HOMO ou LUMO para o bloqueio de elétrons e buracos, respectivamente. Além disso, os compostos devem apresentar mobilidade alta dos portadores de carga que injetarão na EML e mobilidade baixa de portadores que irão bloquear [121].

As camadas transportadoras de portadores de carga geralmente funcionam também como bloqueadoras, o que ajuda a reduzir a complexidade do dispositivo. Assim, os grupos de materiais transportadores relatados acima também são os bloqueadores mais comumente utilizados. Em OLEDs processados via evaporação é possível inserir uma camada com função específica de bloqueio, com é o caso do bathocuproine (BCP), que é bastante utilizado no bloqueio de buracos [122]. Entretanto, esta não é uma alternativa viável em se tratando do processamento em solução.

1.2.3.4 Emissores

Uma emissão eficiente pode ser obtida pelo emprego de materiais com elevado rendimento quântico na EML. Em geral, os materiais emissores são frequentemente classificados pelo seu mecanismo de emissão. Nesta perspectiva, compostos com TADF e

fosforescência são os de maior interesse e mais utilizados para o desenvolvimento de dispositivos atualmente.

Os complexos de MT, principalmente baseados em irídio [46] e platina, são os emissores fosforescentes mais empregados na construção de OLEDs, inclusive pela indústria. Diversos complexos de platina contendo ligantes mono-, bi-, tri- e tetra-dentados foram explorados no intuito de aumentar a rigidez dos compostos e inibir canais de decaimento não radiativo e modular a cor de emissão [47]. Nesta perspectiva, complexos de irídio coordenados ligantes também foram estudados. Complexos de lantanídeos, especialmente baseados em térbio [123] e európio [124] também receberam atenção na última década por conta da sua particular pureza de cor.

Emissores com TADF surgiram como uma alternativa aos fosforescentes contendo átomos pesados. Emissores puramente orgânicos contendo grupos doadores e aceitadores com alta ortogonalidade [125] e complexos metálicos [126], como os complexos de Cu(I), são as classes mais conhecidas. Entre os compostos puramente orgânicos, as moléculas contendo boro têm se destacado pela elevada mobilidade eletrônica. Compostos contendo difenilsulfona, triazina e fenoxazina são de interesse, em específico para emissões no azul [127]. Complexos mononucleares de Cu(I) neutros ou catiônicos com ligantes derivados de fosfinas, diiminas, piridinas, pirazóis e tetrazóis são os mais explorados com o intuito de aumentar o rendimento quântico através do enrijecimento da estrutura e modulação de cor [21, 128].

Pequenas moléculas fluorescentes são de interesse particularmente em se tratando de emissões no azul. Apesar da eficiência menor devido ao seu mecanismo de emissão, elas são as únicas que apresentam emissões estáveis e com longos tempos de vida nesta faixa [44]. Em particular, emissores policíclicos aromáticos derivados do antraceno, fluoreno, pireno são os mais explorados [46]. Neste horizonte, emissores fluorescentes com TTA são a melhor opção para emissões estáveis em azul profundo [17]. Nesta classe, derivados de antraceno e pireno são os mais investigados [129].

Moléculas pequenas emissoras geralmente têm baixa solubilidade e não formam filmes finos de qualidade quando processadas em solução. A fim de contornar estes inconvenientes, compostos com longas cadeias foram sintetizados [130]. Polímeros com fosforescência [117] e DF [131] também foram investigados a fim de aliar o processamento em solução à eficiência. Entretanto, a dispersão de emissores em materiais hospedeiros se mostrou a melhor alternativa. Nesta abordagem, além da obtenção de filmes finos com baixa

rugosidade, os materiais hospedeiros facilitam o transporte de portadores de carga e a emissão radiativa pela inibição de processos não radiativos [132].

1.2.3.5 Hospedeiros

OLEDs baseados numa grande variedade de classes de emissores utilizam materiais hospedeiros. Em geral, para que um material possa ser empregado como hospedeiro, ele deve ter boa condução bipolar a fim de balancear os portadores de carga na EML e níveis de energia adequados, em particular, singleto/triplete superiores aos emissores para uma eficiente transferência de éxcitons. No caso de hospedeiros processados em solução, também é necessário que ele tenha alta solubilidade, principalmente em solventes aromáticos, que são os mais utilizados, e boas propriedades de formação de filme. Além disso, ele deve ter elevada temperatura de degradação e cristalização (>100 °C) para evitar eventuais problemas com tratamentos térmicos [132].

O material hospedeiro é escolhido a partir das propriedades do material emissor empregado, em particular os seus níveis de singleto/triplete. Os hospedeiros mais utilizados são os derivados de carbazóis, a exemplo do CBP, TcTA o N, N'-dicarbazolil-3,5-benzeno (mCP) e as fosfinas oxidadas, a exemplo do Bis[2-(diphenylphosphino) phenyl] ether oxide (DPEPO)[133]. Geralmente são construídos OLEDs empregando um único material hospedeiro. Entretanto, sistemas contendo dois materiais também têm sido explorados na perspectiva de balancear os portadores de carga na EML.[134].

Materiais hospedeiros foram majoritariamente utilizados para deposição de moléculas pequenas fosforescentes via solução, principalmente complexos de MT [132]. Eles também foram empregados no processamento de moléculas pequenas fluorescentes, como complexos de B(III) [59] e materiais com DF [135]. Os polímeros foram os primeiros materiais explorados como hospedeiro [136]. O PVK foi o polímero mais utilizado para a deposição de moléculas pequenas devido às propriedades de boa formação de filme. Porém, ele induz a formação de agregados de emissores e sua condução de elétrons é baixa em comparação a de buracos. Para contornar estes inconvenientes, o hospedeiro condutor de elétrons OXD-7 foi combinado a ele. O OXD-7 mostrou ser uma boa opção por apresentar elevado estado tripleto (2,7 eV), boa condução de elétrons, solubilidade e propriedades de formação de filme devido à presença do grupo oxadiazol em sua estrutura [137]. A mistura de materiais hospedeiros

PVK:OXD-7 foi extensamente explorada e proporcionou a construção de dispositivos altamente eficientes [138]. Outros hospedeiros transportadores de elétrons, como o TPBi e PBD, também foram combinados ao PVK, mas o OXD-7 foi a melhor opção. Misturas ternárias contendo moléculas com altas mobilidades de elétrons e buracos também se mostraram uma boa alternativa para construção de dispositivos eficientes, como PVK:PBD:TPD [139], por exemplo.

Embora OLEDs altamente eficientes tenham sido construídos utilizando o PVK, ele tem algumas limitações que comprometem a estabilidade e funcionamento do dispositivo. Seu nível de energia tripleto é baixo (2,45 eV) e sua mobilidade de buracos é bastante inferior quando comparada a mobilidade de moléculas pequenas em geral. Além disso, ele apresenta problemas inerentes aos polímeros, como a baixa pureza e fácil degradação devido à fraca energia nas ligações C-C da cadeia principal [140]. Problemas de separação de fase também foram relatados. Assim, os deméritos do PVK e dos polímeros em geral conduziram ao desenvolvimento de moléculas pequenas hospedeiras para deposição em solução.

Os materiais hospedeiros de baixo peso molecular podem ser purificados via sublimação, o que lhe garante alta pureza (99,9%). A sua estrutura molecular é composta por unidades aromáticas, o que lhes assegura maior estabilidade química. O seu nível de energia tripleto é alto e pode ser alterado pela manipulação do comprimento das conjugações. Além disso, os problemas inerentes a moléculas pequenas, como da baixa temperatura de cristalização, pouca solubilidade e má formação de filme podem ser superados pela adição de cadeias flexíveis, volumosas e assimétricas. Portanto, pequenas moléculas hospedeiras permitem a construção de dispositivos mais estáveis e eficientes [132].

O grupo dos carbazóis, como o CBP, TcTA e mCP, foi a primeira e mais popular classe de hospedeiros de moléculas pequenas exploradas no processamento em solução [141]. No intuito de obter um transporte bipolar de portadores de carga, diversas modificações foram feitas e grupos funcionais doadores e aceitadores foram inseridos. Materiais hospedeiros bipolares a base de aminas, como o tris-(3'-(1-fenil-1H-benzimidazol-2-il)bifenil-4-il) amina (TBBi), também foram explorados. YooK [132] apresenta detalhadamente os diversos grupos de moléculas pequenas sintetizadas recentemente e alterações funcionais feitas.

A mistura de moléculas pequenas hospedeiras tem sido muito utilizada desde o trabalho precursor de Kin [142], que empregou NPB:TPBi. Combinar um hospedeiro com boa mobilidade de buracos a

outro com boa mobilidade de elétrons é uma alternativa simples e fácil para obter o balanço de portadores de carga na EML e melhorar a morfologia dos filmes. Além de aumentar a eficiência e a estabilidade do dispositivo, foi relatado que o balanço de carga obtido pela combinação de hospedeiros de moléculas pequenas também reduziu a tensão de funcionamento do dispositivo [143].

A mistura de hospedeiros de moléculas pequenas é a opção mais utilizada na construção de OLEDs processados em solução. Existem muitos materiais disponíveis atualmente e a escolha de moléculas pequenas hospedeiras deve ser pautada principalmente pelos níveis de energia do material emissor. Assim, existem combinações de hospedeiros convenientes para emissores azuis, verdes e vermelhos [132]. Entretanto, a mistura TcTA:OXD-7 merece destaque, já que é utilizada em dispositivos de todas as cores [144, 145].

Muitos OLEDs altamente eficientes processados em solução já foram relatados. Entretanto, geralmente a sua tensão de condução e eficiência ainda são inferiores aos dispositivos processados via evaporação. Isto decorre principalmente da baixa densidade dos filmes processados em solução. Assim, atualmente a pesquisa em moléculas pequenas hospedeiras tem como foco desenvolver materiais que possam superar este problema.

1.2.4 Eficiência de eletroluminescência

O desempenho dos OLEDs pode ser avaliado a partir de diversas perspectivas, conforme será mostrado no capítulo seguinte. A determinação da eficiência de eletroluminescência a partir da eficiência quântica externa (EQE – *External Quantum Efficiency*) é a abordagem mais importante. Ela permite identificar as variáveis fundamentais que influenciam no desempenho dos dispositivos.

A EQE é dada pela razão entre o número de fótons emitidos na superfície do OLED e o número de elétrons injetados. Devido à impossibilidade de se mensurar esta razão no interior do dispositivo, a EQE é escrita através do produto da eficiência quântica interna η_{int} e externa η_{out} :

$$EQE = \eta_{int}\eta_{out} = \gamma\chi\eta_{rad}\eta_{out} \quad (9)$$

O termo γ é a razão entre o número de éxcitons formados e portadores de carga injetados, χ é a fração de éxcitons cujo decaimento é permitido pelas estatísticas de spin, η_{rad} é número de éxcitons permitidos pelas estatísticas de spin que decaem radioativamente e η_{out} é eficiência de

acoplamento, que corresponde à fração dos fótons gerados que são capazes de sair do dispositivo [38]. A compreensão destes fatores é a chave para o aumento do desempenho e estabilidade dos dispositivos.

O termo γ está associado ao equilíbrio de portadores de carga. Ele pode ser expresso a partir da densidade de corrente de recombinação J_R e a densidade de corrente total J_T :

$$\gamma = J_R / J_T \quad (10)$$

$$J_T = J_e + J_h' = J_h + J_e'; J_R = J_h - J_h' = J_e - J_e \quad (11)$$

onde $J_{h,e}$ é a densidade corrente de buraco/elétrons injetados e $J_{h,e}'$ é a densidade de corrente que atravessa o dispositivo sem recombinar. Caso todos os portadores de carga recombinem, temos a situação ideal e $\gamma = 1$. Caso haja um desequilíbrio no balanço de portadores de carga haverá uma diminuição do desempenho do dispositivo. Em geral, o balanço de portadores de carga é feito pela adição de camadas transportadoras e bloqueadoras e variação de espessura.

O fator χ está associado à probabilidade de formação de éxcitons que podem decair radiativamente de acordo com as estatísticas de spin. Sob excitação elétrica, os buracos elétrons recombinam com probabilidade de 25% e 75% para formação de éxcitons singlete e tripleto, respectivamente. Assim, o emprego de materiais fosforescentes ou TADF é a melhor alternativa para obter dispositivos de alto desempenho.

O termo η_{rad} diz respeito à eficiência quântica interna do emissor. Ela geralmente é medida em filmes com a configuração da EML. Ela é basicamente a razão entre a taxa de decaimento radiativo e a soma das taxas de decaimento radiativo e não radiativo. Entretanto, a taxa de decaimento radiativo geralmente é afetada por processos inerentes à cavidade do OLED, como ressonância plasmônica e interações entre éxcitons bimoleculares ou com portadores de carga [146]. A extinção de éxcitons por ressonância plasmônica ocorre pela interação do éxciton com a onda de superfície eletromagnética não radioativa decorrente da oscilação dos elétrons na superfície dos eletrodos metálicos. Para contornar este inconveniente, a principal estratégia é aumentar a distância entre a EML e o eletrodo metálico pela inserção ou aumento da espessura de camadas transportadoras de carga [147]. A extinção de éxcitons pela interação com outro éxciton ou com portadores de carga (polarons) pode ser avaliada pela *eficiência roll-off*, que é a redução da EQE (em 50%) com o aumento da densidade de corrente. Os processos que podem suprimir a emissão radioativa via interação entre éxcitons são o TTA, SSA e STA. Éxcitons singletos e

tripletos podem ser suprimidos na interação com portadores de carga em processos conhecidos como aniquilação singleto-polaron (SPA- *Singlet-Polaron Annihilation*) e tripleto-polaron (TPA - *Triplet-Polaron Annihilation*) [38]. Os processos de aniquilação de éxcitons são críticos e mais acentuados principalmente em dispositivos baseados em materiais fosforescentes e com TADF [148]. A dispersão de baixas concentrações de emissores em materiais hospedeiros na EML a fim de reduzir a agregação molecular é a alternativa mais utilizada para contornar este problema [149]. Além disso, outras estratégias, como a síntese de emissores com tempo de vida reduzido ($<10 \mu\text{s}$) [150], de modo a diminuir a probabilidade dos processos de aniquilação, e o aumento da zona de recombinação [151], a fim de reduzir a densidade de éxcitons, também são bastante exploradas.

O termo η_{out} descreve a fração de luz que poderá deixar o dispositivo. A limitação da saída de luz da cavidade do dispositivo devido aos processos de reflexão interna é consequência do índice de refração das camadas orgânicas, do substrato e do ambiente (ar), que são aproximadamente 1,7-1,8, 1,5 e 1,0, respectivamente. A partir da óptica geométrica, considerando a emissão isotrópica e o cátodo como um refletor perfeito, a fração de luz que deixa o substrato é dada por:

$$\eta_{out} = 1/\varepsilon n^2 \quad (12)$$

Onde n é o índice de refração das camadas orgânicas e ε é uma constante que depende do alinhamento do dipolo e da geometria do dispositivo, em geral, $\varepsilon = 2$. Estima-se que apenas 20-30% da luz consegue sair pela parte frontal do dispositivo, enquanto o restante fica aprisionado ou sai pelas bordas [152]. A fim de extrair a luz do dispositivo, alternativas como superfícies estruturadas e inserção de microlentes foram exploradas [7]. Porém, estruturas com microcavidade [153] e o alinhamento dos emissores a fim de obter uma emissão perpendicular ao substrato são as mais promissoras [154].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo, de caráter informativo, é reservado aos materiais e métodos empregados nesta tese. Inicialmente, ele apresenta informações e propriedades dos materiais comerciais utilizados. Em seguida, as técnicas de caracterização dos compostos inéditos são detalhadas. Finalmente, o processo de fabricação e técnicas de caracterização dos OLEDs são apresentados em seus pormenores.

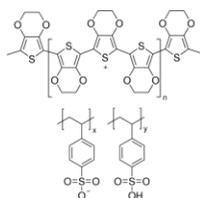
2.1 Materiais

A estrutura química e a caracterização dos compostos inéditos desta tese são convenientemente apresentados no capítulo de resultados. Os complexos de Cu(I) e B(III) foram sintetizados pelo GFEM, coordenado pelo prof. Dr. Bernardo de Souza. Após um processo simples de síntese com elevado rendimento (aproximadamente 90%) e purificação via recristalização em diclorometano, a estrutura cristalina dos complexos de Cu(I) e B(III) foi obtida a partir da técnica de difratometria de raios-X. Detalhes estruturais também foram explorados a partir das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR - *Nuclear Magnetic Resonance*), espectroscopia de infravermelho (IV), espectrometria de massas e análise elementar de C, H, N [69], [155, 156]. O homotruexeno foi sintetizado pelo Dr. Harald Bock da CRPP-Bourdeaux-França. Após um processo de síntese com rendimento aproximado de 10% e purificação via recristalização em clorofórmio, a estrutura cristalina do homotruexeno foi obtida a partir da técnica de difratometria de raios-X. Detalhes estruturais também foram explorados a partir das técnicas de espectroscopia NMR [52].

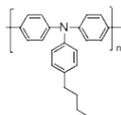
Os materiais comerciais disponíveis no laboratório LOOSA, empregados particularmente na construção dos OLEDs, foram utilizados sem qualquer manipulação ou purificação. Com exceção do PEDOT:PSS, que foi adquirido da Sigma Aldrich, os demais foram adquiridos da Lumtec.

A figura 2.1 ilustra a estrutura molecular dos compostos comerciais utilizados nesta tese e a tabela 2.1 apresenta as suas funcionalidades e propriedades importantes. As informações não referenciadas na tabela foram obtidas da Sigma Aldrich e Lumtec [157, 158].

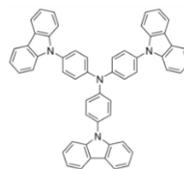
Figura 2.1: Estrutura molecular e nomenclatura abreviada dos materiais comerciais utilizados.



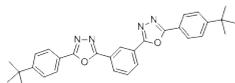
PEDOT:PSS



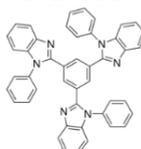
Poli-TPD



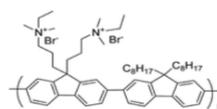
TcTA



Oxd-7



TPBi



PFNBr

Fonte: Adaptado de [103, 104].

Tabela 2.1: Funcionalidade em OLEDs, valores de HOMO, LUMO, temperatura de degradação e mobilidade de portadores de carga dos materiais comerciais utilizados.

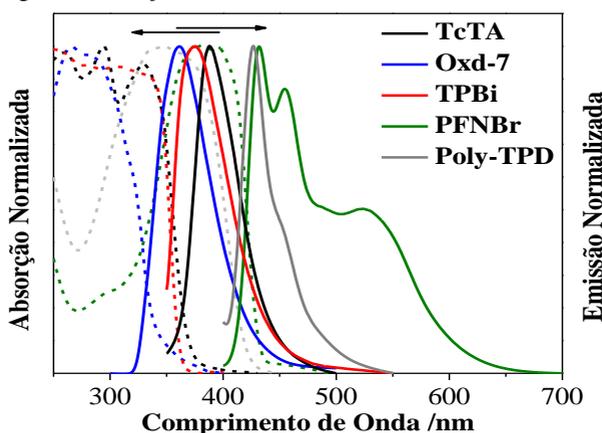
Material	Função	HOMO/ LUMO (eV)	TGA (°C)	μ_e e μ_b ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)*
PEDOT:PSS	Injetor de buracos	-3,4/-5,2	-	$\mu_b=1,2 \times 10^{-2}$ [159]
Poly-TPD	Transportador de buracos	-2,2/-5,3	330	$\mu_b=1 \times 10^{-4}$ [160]
TcTA	Hospedeiro transportador de buracos	-2,4/-5,8	410	$\mu_b=2 \times 10^{-5}$ [161]
Oxd-7	Hospedeiro transportador de elétrons	-2,9/-6,5	290	$\mu_e=4 \times 10^{-5}$ [162]
TPBi	Transportador de elétrons	-2,7/-6,2	330	$\mu_e=3,3 \times 10^{-5}$ [161]

PFNBr	Transportador de elétrons	-3,0/-5,6	268 [118]	$\mu_e=1,2 \times 10^{-9}$ [163]
-------	---------------------------	-----------	--------------	-------------------------------------

* μ_e é a mobilidade de elétrons e μ_b a mobilidade de buracos.

As propriedades fotofísicas medidas dos materiais comerciais depositados sobre substratos de quartzo estão dispostas na figura 2.2. Verifica-se que todos absorvem luz predominantemente abaixo de 450 nm e emitem na região do ultravioleta e azul, com exceção ao PFNBr, cuja banda de emissão se estende para comprimentos de onda maiores, quando excitados na banda de absorção de menor energia.

Figura 2.2: Espectro de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) em filme dos materiais comerciais utilizados sob excitação no pico de menor energia de absorção.



A fim de evitar o problema da cristalização de moléculas pequenas submetidas a tratamentos térmicos é necessário conhecer a temperatura de transição vítrea. No caso das moléculas pequenas utilizadas nesta tese, TcTA, OXD-7 e TPBi, a temperatura de cristalização é de 151 °C, 77 °C e 124 °C, respectivamente.

Para que a transferência de energia do material hospedeiro para o emissor seja efetiva, é necessário que este tenha nível de energia singleto/tripletto inferior. Assim, conhecer os níveis de energia dos materiais hospedeiros e emissores é fundamental. Os compostos utilizados como hospedeiros, TcTA e OXD-7, têm níveis de energia do estado tripletto em torno de 2,78 eV e 2,72 eV, respectivamente [161]. A

fim de confinar o éxciton na camada emissora, é importante que os materiais transportadores/bloqueadores também tenham níveis de energia elevados. O TPBi e o PFNBr têm nível de tripleto 2,74 e 2,33 eV, respectivamente [164, 165]. O nível de tripleto do poly-TPD não é conhecido, mas se considera que seja baixo [166].

O PFNBr apresenta transporte intrinsecamente iônico. Um estudo recente empregando-o como transportador de elétrons indicou que a adição de sais de amônio aumenta significativamente a sua mobilidade de elétrons, o que pode favorecer o desempenho do dispositivo [167]. Assim, o PFNBr foi dopado com tetraetilamônio bromide (TEAB) na proporção 10:3 de PFNBr:TEAB e utilizado na ETL. A utilização do PFNBr também é interessante para a injeção de elétrons nas camadas orgânicas a partir do eletrodo de elevada função trabalho. Recentemente, mostrou-se que a inserção de uma camada de polieletrólito conjugado entre o eletrodo e a EML pode facilitar a injeção de portadores de carga a partir de um processo particular. Com a polarização direta, ocorre um acúmulo de buracos na interface EML/ETL, que leva à formação de um campo elétrico no interior da ETL. Este campo elétrico, em conjunto com o campo elétrico externo, provoca a migração dos ânions para a interface EML/ETL e deixa um excesso de cátions na interface com o cátodo. O campo elétrico na ETL é então distribuído em duas camadas, na interface EML/ETL e ETL/cátodo. Embora as barreiras de energia não se alterem, a injeção de elétrons eficiente ocorre via tunelamento nas duas camadas ultrafinas de cargas acumuladas [106]. Neste mecanismo particular, a zona de recombinação está próxima à ETL. Além disso, para que a injeção seja mais eficiente, é importante que a ETL tenha elevado valor de HOMO, de modo que buracos se acumulem apenas na interface e não migrem para a ETL. Vale pontuar que neste processo não ocorre a migração de íons pra a EML.

2.2 Caracterização dos materiais

O conhecimento dos níveis de energia, temperatura de degradação, propriedades espectroscópicas e morfológicas, entre outros, é de vital importância quando se deseja aplicar um semicondutor orgânico em OLEDs. Estas informações podem ser conhecidas a partir das técnicas de voltametria cíclica (CV), termogravimetria (TGA), espectroscopia UV-Vis e microscopia de força atômica (AFM). As propriedades dos materiais inéditos desta tese foram caracterizadas a

partir destas técnicas, em paralelo a estudos teóricos. No caso dos materiais comerciais, a maioria das propriedades foi obtida da literatura.

2.2.1 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica, na qual se monitora a variação (perda) de massa de uma amostra em função da variação da temperatura ou do tempo em atmosfera controlada. Ela permite conhecer a estabilidade química de uma amostra e sua temperatura de decomposição. Esta informação é importante para evitar eventuais problemas durante remoção de solventes, tratamentos térmicos ou deposição de filmes finos por evaporação [168].

A análise de TGA consiste em monitorar a massa de uma amostra através de uma balança no interior de um forno, no qual se varia a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, conforme programação prévia, a balança fornece os dados da massa.

A análise termogravimétrica dos complexos de Cu(I), B(III) e do PAH puro foi realizada com aproximadamente 2 mg de amostra num cadinho de platina, com um fluxo de nitrogênio de 100 ml min⁻¹. Uma rampa de aquecimento de 10°C/min foi utilizada, num intervalo de temperatura de 30-900°C. Foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu, modelo TGA-50. As medidas foram realizadas pelo grupo de Síntese de Cristais Líquidos do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, coordenado pelo Prof. Dr. Hugo Gallardo.

2.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Existem diversas técnicas de caracterização de materiais baseado na interação de diferentes tipos de radiação eletromagnética com a matéria, por exemplo, a espectroscopia de infravermelho (IV) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). A espectroscopia UV-Vis é uma técnica baseada na interação da luz na faixa do ultravioleta próximo e do visível (200-800 nm). Nesta faixa de energia, a maioria dos semicondutores orgânicos apresentam transições eletrônicas. Assim, esta técnica permite investigar as propriedades ópticas dos materiais e determinar as energias envolvidas nos seus processos de transição a partir de medidas no estado estacionário e detalhar a dinâmica do estado excitado a partir de medidas resolvidas no tempo.

A espectroscopia UV-Vis no estado estacionário consiste fundamentalmente em medidas de absorção e emissão, que comumente são realizadas em solução, filme e estado sólido. Nas medidas de absorção, luz na faixa do UV-Vis é incidida sobre a amostra semitransparente enquanto a luz transmitida é registrada. Assim, é possível identificar as regiões em que a luz incidida é absorvida e a sua intensidade. Nas medidas de emissão (fotoluminescência), luz com energia correspondente à banda de absorção de menor energia ou de maior intensidade é incidida sobre a amostra, enquanto a fotoluminescência é coletada num ângulo de 90° em relação à luz incidente. Analogamente, é possível identificar as bandas de emissão e sua intensidade.

As medidas de absorção em solução dos complexos de Cu(I) e B(III) foram feitas a partir de concentrações de 10^{-5} mol L⁻¹ em diclorometano, enquanto as medidas do homotruexeno foram feitas nesta concentração em clorofórmio. Para as medidas de absorção em filme, os complexos de Cu(I) e B(III) foram depositados em substratos de quartzo dispersos numa proporção de 10% em massa em polimetilmetacrilato (PMMA), que proporcionou a boa formação de filme. O homotruexeno mostrou boas propriedades de formação de filme e o uso de matriz não foi necessário. Para as medidas de emissão foram utilizadas soluções preparadas para as medidas de absorção, filmes finos depositados sobre o vidro e amostras cristalinas em estado sólido. Medidas de emissão também foram realizadas em soluções degaseificas, nas quais o oxigênio foi extraído pela purga com argônio e/ou congelamento das soluções. Nas medidas em solução foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade para 3,0 mL e 1,0 cm de caminho óptico. A absorção e emissão dos demais materiais comerciais utilizados foram medidas apenas em filme e estão de acordo com a literatura. As medidas de absorção e emissão foram realizadas em temperatura ambiente num espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda-750 e Varian Cary Eclipse, respectivamente. Estes equipamentos pertencem à infraestrutura do laboratório LOOSA. Nas medidas de emissão em filme com variação de temperatura foi utilizado um criostato a vácuo da marca Janis Research com um compressor de hélio da marca SHI Cryogenics Group, modelo HC-4E, e um controlador de temperatura da Lake Shore Cryotronics, modelo 336. Estes equipamentos pertencem à infraestrutura do laboratório LABSIN.

A partir do espectro de absorção em solução foi obtido o valor de *band gap* óptico (E_{go}). Ele foi determinado a partir do ponto de intersecção da linha base do espectro, da reta sobre a máxima inclinação

da banda de absorção de menor energia e da equação de Planck [169]. De maneira similar, a partir do ponto de interseção da linha base do espectro, da reta sobre a máxima inclinação da banda de emissão de maior energia e da equação de Planck os níveis de singlete e tripleto mais baixos foram estimados [36].

O rendimento quântico absoluto (Φ) é definido pela razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos. No método de esfera integradora, toda a luz incidida sobre a amostra e emitida após a excitação é coletada pelo detector. As medidas de rendimento quântico absoluto pelo método da esfera integradora foram feitas em soluções com absorção máxima de 0,1 de intensidade na banda de excitação, em filmes depositados sobre o quartzo e em estado sólido (cristal) num Sistema Absoluto de Medição de Rendimento Quântico modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics. Este equipamento possui uma fonte de luz de xenônio de 150W, com intervalo de comprimentos de onda de excitação de 350-950 nm. Este equipamento pertence à infraestrutura do laboratório LOOSA. Nas amostras cujo comprimento de onda de excitação não está neste intervalo, o método indireto foi utilizado para estimar o rendimento quântico. Neste método, o rendimento quântico relativo em solução é calculado a partir das áreas delimitadas pela banda de emissão e absorção da amostra e de um padrão, cujo rendimento quântico é conhecido, de acordo com a equação [170]:

$$\Phi_{amostra} = \Phi_{padrão} \times \frac{A_{amostra}}{A_{padrão}} \times \frac{abs_{padrão}}{abs_{amostra}} \times \left(\frac{\eta_{padrão}}{\eta_{amostra}} \right)^2 \quad (13)$$

onde A é a área da integração dos espectros de emissão e η é o índice de refração do solvente.

A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo consiste em medidas que permitem investigar a dinâmica do estado excitado e a natureza dos processos foto-físicos [171]. Nesta tese, ela foi realizada a partir da técnica de contagem de fótons únicos com correlação temporal (TCSPC – *Time Correlated Single Photon*) e espectroscopia resolvida no tempo utilizando câmera ultrarrápida.

A técnica de TCSPC é utilizada para estimar o tempo de vida (τ). Ou seja, o tempo em que uma espécie permanece no estado excitado. O tempo de vida permite inferir sobre os mecanismos de emissão e fornece informações sobre espécies agregadas, isômeros e processos de transferência de energia, entre outros. Nesta técnica, após a excitação, ocorre a contagem dos fótons individuais emitidos pela amostra em função do tempo. Um histograma com decaimento

exponencial é gerado, de modo que se pode obter o valor médio do tempo de vida a partir da equação:

$$I(t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (14)$$

onde I é a intensidade da luz irradiada, A_i é o fator pré-exponencial ou amplitude, t é o tempo e τ_i é o tempo de vida médio. Para decaimentos multiexponenciais, o tempo de vida médio pode ser estimado a partir de [172]:

$$\tau = \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i^2 A_i / \sum_{i=1}^{\infty} \tau_i A_i \quad (15)$$

As medidas de TCSPC dos complexos de Cu(I) em filme (10% em PMMA) e dos complexos de B(III) em solução foram realizadas num espectrômetro modular da marca Picoquant, modelo Fluotime 200, com excitação de laser pulsado em 401 nm. As medidas foram realizadas pelo grupo de Fotofísica Molecular do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto, coordenado pelo Prof. Dr. Thiago Cazati. As medidas de tempo de vida do homotruzeno em estado sólido foram estimadas a partir do espectrômetro Varian Cary Eclipse.

A técnica de espectroscopia resolvida no tempo utilizando câmera ultrarrápida (iCCD) permite coletar os espectros de emissão em intervalos muito pequenos de tempo, da ordem de picossegundos. A partir deles, é possível explorar a dinâmica do estado excitado dos compostos. A técnica também permite construir uma curva logarítmica de decaimento a partir da área integrada dos espectros de emissão, a qual permite identificar mecanismos de emissão, tempos de vida, extrair constantes de ISC, entre outros.

Medidas de espectroscopia resolvida no tempo utilizando uma câmera ultrarrápida foram feitas em filmes (10% em PMMA) dos complexos de Cu(I) com variação de temperatura. Um laser pulsado Nd:YAG da marca EKSPLA, modelo SL312 com comprimento de onda de 355 nm e frequência de 10 Hz foi utilizado para a excitação das amostras. A variação da temperatura foi proporcionada por um sistema de criostato da Janis Research, modelo VNF 100, com nitrogênio líquido. As emissões foram detectadas por uma câmera iCCD 4 PICOS ultrarrápida da Stanford Computers Optics. As medidas foram realizadas pelo grupo de pesquisa *Organic Electroactive Materials* coordenado pelo prof. Andrew Monkman, da *Durham University*, no Reino Unido.

2.2.3 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica (CV) é uma técnica empregada no estudo de processos eletroquímicos. Ela permite investigar o comportamento redox e estimar os níveis de HOMO e LUMO de materiais orgânicos [173]. Conhecer estes níveis é fundamental para projetar os diagramas de energia dos OLEDs, bem como entender e controlar as suas propriedades elétricas e ópticas.

As medidas de CV geralmente são realizadas num sistema de três eletrodos e uma solução eletrolítica que contém o solvente, o analito (amostra que se quer analisar) e o eletrólito suporte. No eletrodo de trabalho acontece a reação de oxidação/redução do analito. Portanto, ele é feito de um material inerte a reações redox, como o carbono vítreo, o ouro, a platina e o mercúrio. O eletrodo de referência é utilizado para manter o potencial constante na célula eletroquímica. Os eletrodos de referência mais utilizados são o de calomelano (SCE - *Saturated Calomel Electrode*) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O eletrodo auxiliar ou contraeletrodo complementa o circuito elétrico. Ele geralmente é de platina. Os solventes utilizados variam de acordo com a solubilidade do analito. Cada solvente tem uma janela ativa de potencial, entre o seu potencial de oxidação e redução, em que se pode operar sem comprometer as medidas. Deste modo, o processo redox do analito precisa estar no interior desta janela. Por fim, um eletrólito de suporte é usado para melhorar a condutividade da solução e evitar a formação de um gradiente de concentração na superfície dos eletrodos. Os eletrólitos mais utilizados para solventes orgânicos são os sais quaternários de amônio, por exemplo, o tetrafluoroborato de tetrabutilamônio [168].

A medida de CV consiste em registrar as curvas de corrente em função do potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, conhecida como voltamograma, enquanto uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o de referência. As reações de oxidação e redução provocam uma variação no fluxo de corrente ao passo que o potencial no eletrodo de trabalho é variado. Ao final, comumente se utiliza o ferroceno como padrão em relação ao eletrodo de referência para calibrar o voltamograma. A medida de CV também pode ser feita a com a deposição de um filme fino do analito sobre o eletrodo de trabalho ao invés de disperso em solução [174].

Os processos de oxidação e redução estão ligados respectivamente ao HOMO e LUMO nos semicondutores orgânicos. A oxidação, que consiste na perda de elétrons pela molécula, acontece no

HOMO, enquanto a redução, em que a molécula ganha elétrons acontece no LUMO. Ou seja, os processos de oxidação e redução ocorrem quando os valores de potencial positivo e negativo correspondem ao HOMO e LUMO, respectivamente. Quando os processos de oxidação e redução podem ser medidos, a diferença entre os respectivos primeiros processos corresponde ao *band gap*. Entretanto, por vezes, é possível medir apenas um ou outro potencial. Neste caso, o *band gap* óptico é utilizado para estimar o outro potencial. Por fim, vale pontuar que o *band gap* extraído da CV é ligeiramente maior que o calculado a partir da espectroscopia UV-Vis. Isto decorre da barreira interfacial entre o analito e o eletrodo de trabalho [173].

A CV dos complexos de Cu(I), B(II) e do homotruveno foi feita no intuito de estimar os níveis HOMO e LUMO. A CV foi realizada a partir de uma solução de 10^{-3} mol/L dos compostos e 0,1 mol/L de tetrabutilamônio tetrafluorborato (TBABF₄) (eletrólito) em diclorometano para os complexos de Cu(I) e B(III), e clorofórmio para o homotruveno, sob atmosfera inerte (Ar) em temperatura ambiente. Um eletrodo de carbono vítreo foi utilizado como eletrodo de trabalho para os complexos de B(III) e o homotruveno, enquanto um de ouro foi utilizado para os complexos de Cu(I). Um fio de ouro e um eletrodo de Ag⁺/AgCl foram utilizados como contraeletrodo e eletrodo de referência, respectivamente, para todos os compostos. O par redox ferroceno/ferrocênio (F_c/F_c⁺) foi utilizado como padrão interno para a calibração dos potenciais. O voltamograma para cada complexo foi obtidos em velocidade de 100 mV s⁻¹. O equipamento utilizado foi um potenciostato EGΣG instruments VersaStat II, modelo 238. Este equipamento pertence à infraestrutura do laboratório LABINC.

Os níveis HOMO e LUMO foram calculados a partir dos potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) para o primeiro processo de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}) em relação ao ferroceno, respectivamente. Segundo procedimento descrito na literatura [174], o valor da energia para o HOMO (E_{HOMO}) foi calculado a partir de $E_{HOMO} = -(4,8 + E_{ox})$ e os da energia do LUMO (E_{LUMO}) por $E_{LUMO} = -(4,8 - E_{red})$, onde -4,8(eV) é potencial do par redox F_c/F_c⁺ em relação ao nível de vácuo. Quando ambos potenciais puderam ser obtidos, a energia do *band gap* (E_g) foi calculada a partir de $E_g = -(E_{HOMO} - E_{LUMO})$.

2.2.4 Estudos teóricos

O estudo teórico computacional é uma ferramenta importante no desenvolvimento da pesquisa de materiais. Através dele é possível modelar a estrutura e propriedades dos compostos. Ele fornece suporte para compreensão de resultados experimentais e formulação de hipóteses. Além disso, o estudo teórico computacional permite fazer previsões. Neste sentido, ele tem se tornado uma ferramenta cada vez mais poderosa e imprescindível na pesquisa.

Os estudos teóricos apresentados na seção de resultados foram incluídos no sentido de corroborar e dar suporte aos resultados experimentais. Eles foram desenvolvidos pelo Grupo de Fotofísica e Espectroscopia Molecular (GFEM), do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, coordenado pelo prof. Dr. Bernardo de Souza [175]. O grupo é referência mundial em desenvolvimento e aplicação de métodos teóricos e possui vasta produção na área [176–178]. Os cálculos foram realizados a partir do programa ORCA empregando teoria do funcional de densidade (DFT – *density Functional theory*) [179].

2.3 Produção dos OLEDs

2.3.1 Preparação dos substratos

A preparação dos substratos é o primeiro passo na produção de OLEDs. Os substratos de vidro/ITO utilizados foram adquiridos comercialmente da Delta Technologies de resistência $R_s = 4-8 \Omega$ e preparados através dos processos de decapagem do ITO e limpeza.

2.3.1.1 Decapagem do ITO

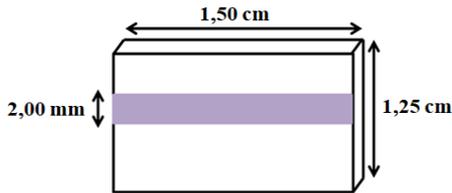
O processo de decapagem consiste em delimitar a superfície do ITO sobre o substrato com objetivo de minimizar problemas de curto circuito. Nesta tese, a decapagem foi realizada a partir do processo padrão simples com fita adesiva. Este processo consiste em proteger a área de ITO que se deseja preservar e remover o restante a partir de uma reação entre zinco e ácido clorídrico (HCl), que resulta na formação de sais de estanho e índio. Estes sais são solúveis em água e podem facilmente ser removidos da superfície do vidro.

Inicialmente, a lâmina de vidro recoberta com ITO é cortada no tamanho desejado. Em seguida, toda a superfície em que se deseja

preservar o ITO é recoberta com fita no padrão desejado. É importante que a adesão seja perfeita e sem bolhas de ar. Uma limpeza prévia pode ajudar na adesão. Imediatamente, cobre-se a superfície com uma pasta de zinco em pó e se espera secar. Esfrega-se uma haste com ponta de algodão umedecida numa solução 7:3 de ácido clorídrico em água no substrato recoberto pela pasta de zinco seca. Finalmente, as fitas são removidas e o processo de limpeza pode ser iniciado. As regiões protegidas pela fita permanecem sobre o vidro nos padrões (desenhos) previamente feitos [81].

Nesta tese, os substratos foram cortados com dimensões de 1,25 cm×1,50 cm, exigidas pela máscara de evaporação de Al. O padrão obtido após a decapagem foi uma tira de 2 mm de largura de ITO que atravessa o substrato (figura 2.3) [168].

Figura 2.3: Substrato de vidro com padrão de ITO desejado após a decapagem.



Fonte: Adaptado de [168].

2.3.1.2 Limpeza

O processo de limpeza dos substratos é de extrema importância para remover quaisquer impurezas que podem gerar defeitos na formação de filmes, alterar as propriedades do dispositivo ou até mesmo impedir o seu funcionamento.

Inicialmente, os substratos foram lavados com água corrente e detergente convencional exaustivamente para eliminar poeira e gorduras e banhados em água deionizada durante 20 min para remoção de traços de detergente. Em seguida, eles foram deixados no ultrassom em banho de acetona durante 20 min para remoção de possíveis contaminantes orgânicos. Na sequência, os substratos foram lavados com água para remoção de resquícios de acetona e deixados no ultrassom em isopropanol durante 20 min para eliminação de outros contaminantes. Finalmente, eles foram secos em jato de nitrogênio e submetidos ao tratamento com UV-Ozônio por 5 min. Além de remover possíveis

resquícios de resíduos orgânicos, este tratamento ajuda a funcionalizar a superfície do ITO/vidro de modo a permitir a adesão das camadas orgânicas.

Após o processo de tratamento com UV-ozônio, os filmes orgânicos foram imediatamente depositados.

2.3.2 Deposição de filmes finos

Nesta tese, os compostos orgânicos e metálicos foram depositados pela técnica de *spin coating* e evaporação térmica, respectivamente.

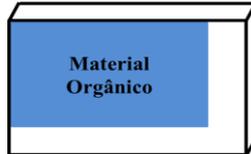
2.3.2.1 Spin-coating

A técnica de *spin coating* é comumente utilizada na deposição de moléculas grandes que não podem ser evaporadas. Por ser uma alternativa simples e de baixo custo, ela também é largamente empregada na deposição de moléculas pequenas que formam filmes finos uniformes.

O processo de deposição de filmes orgânicos via *spin coating* inicia com a preparação das soluções. Os materiais são previamente pesados e dissolvidos em solvente adequado em concentrações que variam de acordo com a espessura e morfologia que se deseja obter. Pode-se utilizar aquecimento e agitação para acelerar ou facilitar a dissolução do material orgânico. Em seguida, quando necessário, a solução é filtrada em filtro com porosidade adequada, 0,2 μm e 0,4 μm para moléculas pequenas e polímeros, respectivamente. Para solventes orgânicos, deve-se utilizar filtro de teflon (PTFE). O solvente utilizado deve ser escolhido de modo que não altere a estrutura molecular dos materiais orgânicos e não dissolva os materiais depositados nas camadas depositadas anteriormente.

As soluções preparadas são depositadas sobre o substrato fixado no *spin coating* com parâmetros de velocidade de rotação (rpm) e tempo previamente definidos. Estes parâmetros ajudam a obter espessura e morfologia desejadas. Ao ser colocado para girar com velocidade angular constante (ω_{rot}), os excessos de solução são eliminados e o filme fino é formado. Em seguida, as bordas são removidas para posterior contato elétrico (figura 2.4).

Figura 2.4: Substrato com filme orgânico depositado. As bordas foram removidas para conexão elétrica.



Fonte: Adaptado de [168].

Os OLEDs desta tese foram totalmente processados por solução em condições ambiente. Os parâmetros das camadas emissoras são convenientemente apresentados no capítulo seguinte. A tabela 2.2 apresenta os parâmetros das soluções preparadas a partir dos materiais utilizados como transportadores de portadores de carga. A tabela 2.3 mostra os parâmetros utilizados na deposição, o tratamento térmico dos filmes finos e a espessura obtida. Cada degrau (*step*) indica o tempo em que certa velocidade de rotação (ω_{rot}) foi programada no *spin coating*. Um *spin coater* da marca CHEMAT Technology, modelo SM-100 foi utilizado para a deposição dos filmes e uma placa de aquecimento da marca KASVI, modelo K40-1820H foi utilizada para o tratamento térmico. Estes equipamentos fazem parte da estrutura do laboratório LOOSA.

Tabela 2.2: Concentração, solvente, rotação de agitação, temperatura de aquecimento e tipo de filtro utilizados para o preparo das soluções com os materiais transportadores e injetores de carga.

Material	Concentração (mg/ml)	Solvente	Agitação/ Aquecimento/ Tempo/ (rpm/°C/min)	Filtro (μm)
PEDOT:	-	Solução	-	0,4 ^a
PSS		Aquosa		
Poly-TPD	10	Clorobenzeno	500/25/20	0,4 ^b
PFNBr:	3:0,9	Metanol: Água (4:1)	500/50/20	0,4 ^a
TEAB				
TPBi	4	Metanol	500/50/20	-

^a CHROMAFIL Xtra PES-5000/25; ^b CHROMAFIL O-45/15 MS.

Tabela 2.3: Velocidade e tempo de rotação, temperatura e tempo de tratamento térmico, e espessura obtida na deposição dos filmes finos dos materiais transportadores e injetores para a construção dos OLEDs.

Material	$\omega_{rot}/$ Tempo (rpm/s)	Temperatura/Tempo (°C/min)	Espessura (nm)
PEDOT:PSS	1° Degrau: 500/2	160/40	25
	2° Degrau: 2000/30		
	3° Degrau: 4000/30		
Poly-TPD	1° Degrau: 500/2	180/40	30
	2° Degrau: 2000/30		
PFNBr:TEAB	1° Degrau: 500/2	60/30	35
	2° Degrau: 2000/30		
TPBi	1° Degrau: 500/2	60/30	35
	2° Degrau: 1500/30		

A técnica de *spin coating* tem como desvantagens a dificuldade de deposição de filmes uniformes em grandes áreas e, principalmente, a fabricação de estruturas multicamadas. Ao se depositar uma camada orgânica sobre a outra, elas podem se misturar ou a inferior ser lavada. A utilização de solventes antagônicos é uma das principais técnicas utilizadas, inclusive nesta tese, para a construção de dispositivos multicamada em solução [92].

2.3.2.2 Evaporação

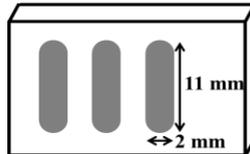
A evaporação térmica é uma técnica bastante utilizada na deposição de moléculas pequenas orgânicas e eletrodos metálicos. Em geral, os filmes processados via evaporação têm uma qualidade melhor, com baixa rugosidade e alta densidade. Entretanto, esta técnica exige um sistema mais sofisticado e maior quantidade de material que via *spin coating*, o que deixa a produção de OLEDs bastante onerosa.

Nesta técnica, os compostos são colocados num cadinho, geralmente metálico ou cerâmico, e são aquecidos em ambiente de alto vácuo. No ambiente com pressão muito baixa (10^{-7} - 10^{-5} Torr), aumenta-se a temperatura via efeito Joule e o material evapora em direção ao substrato. A taxa de deposição e a espessura são controladas por um cristal de quartzo. A temperatura de aquecimento não precisa ser muito alta, já que a pressão é muito baixa. Quando encontra o substrato em temperatura menor, as partículas do material se condensam e formam o filme.

Nesta tese, a técnica de evaporação foi utilizada para deposição do CsF e Al, que serviram de injetor de elétrons e cátodo, respectivamente. Eles foram adquiridos comercialmente da Sigma-Aldrich. Para a sua deposição foi utilizada uma evaporadora da marca Termionic, modelo EV160P. A deposição foi feita em pressão de $1-3 \times 10^{-6}$ mbar com taxa de $0,1-1,0 \text{ \AA s}^{-1}$. Este equipamento faz parte da estrutura do laboratório multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

No processo de evaporação foi utilizada uma máscara, que criou um padrão ao delimitar a área do metal, conforme figura 2.5.

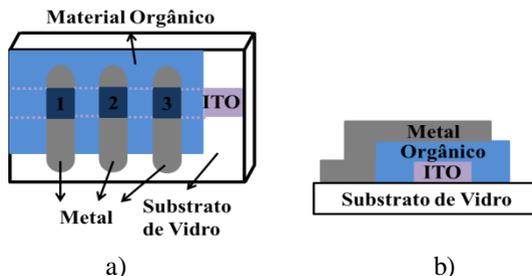
Figura 2.5: Padrão de Al depositado como cátodo sobre as camadas orgânicas.



Fonte: Adaptado de [168].

A deposição do cátodo de Al é a última etapa na construção do dispositivo. Ao final do processo, os padrões de ITO e Al (figura 2.6) permitem a construção de 3 diodos, cada um com 4 mm^2 de área, que operam de maneira independente em cada dispositivo. A tira de ITO que atravessa o substrato é compartilhada por todos os diodos e funciona como eletrodo positivo. Assim, para efetuar as medidas em cada diodo basta mover a conexão do eletrodo negativo no Al. As diversas estruturas construídas nesta tese são apresentadas em seus pormenores no capítulo seguinte. Para cada estrutura de OLED foram produzidos pelo menos 9 diodos (3 Substratos).

Figura 2.6: a) Vista frontal do dispositivo OLED com três diodos independentes (1,2,3) construídos a partir dos padrões de ITO e Al e b) vista lateral do dispositivo.



Fonte: Adaptado de [168].

2.4 Caracterização dos OLEDs

A caracterização dos OLEDs é essencial na investigação de suas propriedades. Ela permite compreender os seus processos internos, estabelecer comparativos entre dispositivos e projetar modificações. As propriedades dos dispositivos são dispostas e interpretadas de variadas formas na literatura. Geralmente, são apresentadas as propriedades elétricas, ópticas e as eficiências derivadas. No caso de dispositivos processados em solução, as propriedades morfológicas também são apresentadas.

2.4.1 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica que permite conhecer os detalhes morfológicos de superfícies que não poderiam ser investigados por meio de outras técnicas. Ela permite coletar informações topográficas da ordem de nm através da interação de uma ponta de varredura com a superfície da amostra. A ponta de varredura, que possui raio inferior a 10 nm, é presa à parte inferior de um suporte de balanço (*cantilever*) e sofre deflexões em consequência da interação atômica com a superfície. Um laser incidido sobre o *cantilever* é refletido para um fotodetector de posição, que usa esta informação para ajustar os parâmetros de varredura e reconstruir uma imagem da superfície.

O AFM opera em três modos distintos: contato, não contato e contato intermitente. No modo contato, a ponta toca a amostra

levemente; no modo não contato ela não entra em contato com a amostra; e no modo contato intermitente a ponta toca suavemente a amostra sem que haja força de atrito. O modo de medida depende das propriedades da amostra e dos detalhes que se quer observar. O modo contato pode danificar amostras muito macias, enquanto o modo não contato resulta em imagens com resolução limitada. O modo contato intermitente não danifica as amostras e garante boa resolução. Assim, ele é muito utilizado em filmes de materiais orgânicos.

Nesta tese, as medidas de AFM foram feitas no intuito de investigar as propriedades morfológicas e medir a espessura de todos os filmes finos empregados nos OLEDs. Além disso, esta técnica forneceu valores de rugosidade quadrática média (RMS – *Root Mean Square*), que é a média da variação na altura da imagem. É vital se investigar estes parâmetros, pois eles afetam diretamente o funcionamento dos dispositivos.

As medidas de AFM foram feitas nos filmes processados sobre substratos de vidro em condições ambiente. Para as medidas de espessura, uma parte do filme foi removida com uma agulha de modo a criar um degrau. As medidas foram feitas no modo contato intermitente (modo *tapping*), com uma taxa de varredura de 1,0 Hz e 512 x 512 linhas, utilizando uma ponta TAP150Al-G (ponta de alumínio com frequência de 150 kHz). Foi utilizado um AFM da marca Easy Scan da Nanosurf. Este equipamento faz parte da estrutura do laboratório LOOSA.

2.4.2 Medidas elétricas

Os OLEDs são tratados como diodos semicondutores sob o ponto de vista elétrico. Assim, a técnica mais utilizada para a sua caracterização elétrica é a medida de corrente em função do potencial elétrico ($i \times V$). Ela consiste na aplicação da tensão enquanto a corrente é medida. A curva característica geralmente é apresentada independente da área do dispositivo como densidade de corrente em função do potencial ($J \times V$). Esta forma de apresentação é conveniente para estabelecer comparações. Além disso, ela permite inferir sobre processos de injeção, transporte de carga e observar a retificação de corrente esperada para diodos.

Nesta tese, as medidas elétricas dos OLEDs foram realizadas com uma fonte da marca Keithley modelo 2400, que estava acoplada ao

restante do sistema de medida. Este equipamento faz parte da infraestrutura do laboratório LOOSA.

2.4.3 Medidas de eficiência

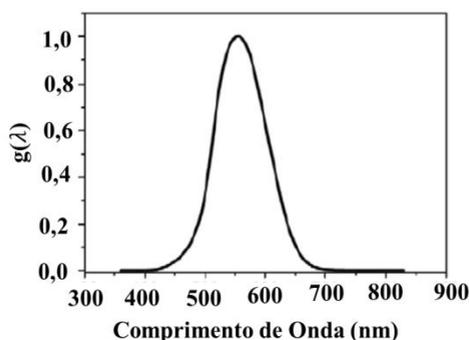
A radiação eletromagnética em geral é quantificada fisicamente por unidades radiométricas. Entretanto, estas unidades não são relevantes quando se leva em consideração a sensibilidade do olho humano à determinada radiação. O infravermelho pode ser quantificado fisicamente, mas ele não é perceptível ao olho humano. Assim, quando se trata da quantificação da radiação (luz) emitida por um OLED é necessário levar em conta esta percepção. Neste caso, utilizam-se unidades fotométricas [180].

O fluxo luminoso é a quantidade fotométrica fundamental. Ele é pode ser escrito como:

$$\Phi = \varphi_0 \int g(\lambda) P_{OLED}(\lambda) d\lambda \quad (16)$$

onde $g(\lambda)$ é a função resposta fotóptica, P_{OLED} é a potência óptica do OLED, medida com um fotodiodo e o fator $\varphi_0=683 \text{ lm W}^{-1}$. A figura 2.7 apresenta a resposta fotóptica baseada na percepção do olho humano criada em 1924 com máximo (igual a 1) em 555 nm.

Figura 2.7: Função resposta fotóptica $g(\lambda)$ definida no modelo CIE 1924.



Fonte: Adaptado de [67].

As propriedades do OLED dependem também do ângulo de visão. Assim, é conveniente considerar o OLED como um emissor lambertiano, cuja emissão é isotrópica e não depende do ângulo no hemisfério de visualização. Nesta aproximação, pode-se definir o fluxo

luminoso total (Φ_t) em função da intensidade luminosa como a radiação emitida em todas as direções do ângulo sólido por uma fonte luminosa:

$$\Phi_t = 2\pi \int_0^{\pi/2} l_0 \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (17)$$

onde l_0 é a intensidade luminosa máxima perpendicular à superfície emissora. A solução para esta equação é trivial, πl_0 . O fluxo luminoso Φ é dado em lm sr^{-1} e a intensidade luminosa em cd , de modo que eles se relacionam por $1 \text{ lm sr}^{-1} = \pi(1 \text{ cd})$ nesta aproximação. Finalmente, podemos definir a luminância L como o fluxo luminoso por unidade de ângulo sólido e área ou pela intensidade luminosa por unidade de área. A luminância é uma importante medida fotométrica, dada em cd m^{-2} no SI.

A partir das medidas elétricas e fotométricas é possível extrair a eficiência dos dispositivos. A eficiência dos OLED comumente aparece expressa como eficiência de corrente (η_L), eficiência de potência (η_P) e eficiência quântica externa (η_{EQE}).

A eficiência de corrente ou eficiência luminosa η_L é definida pela razão entre a luminância e a densidade de corrente que atravessa o dispositivo:

$$\eta_L = \frac{L}{J} = \frac{AL}{i} \quad (18)$$

A η_L é dada em cd A^{-1} .

A eficiência de potência luminosa η_P é definida pela razão entre o fluxo luminoso e a potência elétrica total:

$$\eta_P = \frac{\Phi}{iV} \quad (19)$$

A unidade de η_P é lm W^{-1} .

A eficiência quântica externa η_{EQE} é definida pela razão entre o número de fótons emitidos na direção frontal do dispositivo e o número de elétrons injetados:

$$\eta_{EQE} = \frac{\int^P_{\text{OLED}(\lambda)} \frac{d\lambda}{hc}}{i/e} \quad (20)$$

A η_{EQE} é dada em porcentagem. Ao contrário da η_L e η_P , ela é uma medida radiométrica e não leva em conta a resposta fotóptica.

Nesta tese, todas as medidas de L , η_L , η_P e η_{EQE} foram feitas simultaneamente a partir de um sistema Medição de Rendimento Quântico Absoluto modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics, adaptado para medidas de OLEDs. O sistema consiste basicamente de uma esfera integradora, um fotodetector, uma fonte de tensão e um computador com software específico para coleta de dados. As medidas foram feitas em esfera integradora com auxílio de um porta-

amostra que isola o substrato e permite apenas a coleta da luz que sai da parte frontal de cada dispositivo. Em geral, os valores de L , η_L , η_P e η_{EQE} apresentaram um erro de $\pm 10\%$.

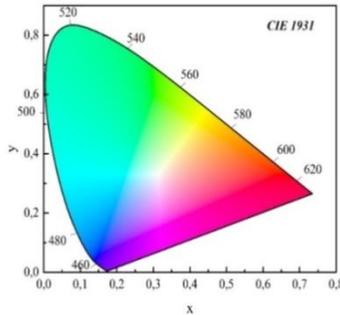
2.4.4 Coordenadas de cromaticidade

As coordenadas de cromaticidade são outra ferramenta importante na caracterização fotométrica de OLEDs. Elas permitem determinar como o olho humano experimenta a luz num determinado espectro, identificar a pureza de cor independentemente da sua luminância e o comprimento de onda dominante.

As coordenadas de cromaticidade consistem em duas coordenadas independentes (x, y) que identificam a luz visível (380-780 nm) num diagrama 2D que representa a percepção do olho humano (figura 2.7). Elas têm por base as pesquisas da *Commission Internationale de L'Eclairage* (CIE) e o modelo mais utilizado é o de 1931, conhecido como modelo de dois graus. Este modelo considera reproduzir todas as cores a partir da combinação linear do vermelho (650 nm), verde (530 nm) e azul (425 nm) (RGB), as quais estimulam três tipos diferentes de células que detectam a luz. A estes estímulos, que possuem funções correspondentes, deu-se o nome de tristímulus [67].

O espaço de cor CIE XYZ que está associado aos tristímulus é o mais utilizado. Ele mapeia todas as sensações de cor visíveis a uma pessoa com visão média. Ao invés de ser mapeada numa figura tridimensional como em outros sistemas, ele trata da cor a partir de dois aspectos, o brilho e a cromaticidade. Assim, Y é definido como a luminância (brilho), enquanto Z está associado à estimulação no azul e X é uma mistura de cores (cromaticidade). No caso do branco e do cinza, por exemplo, a cromaticidade é a mesma, enquanto o branco é mais brilhante.

Figura 2.8: Diagrama da cromaticidade no espaço XYZ segundo a “Commission Internationale de L’eclairage (CIE), 1931”.



Fonte: Adaptado de [67].

No espaço CIE XYZ é conveniente especificar a luminância Y e a cromaticidade de uma cor por parâmetros derivados x e y , dois dos três valores normalizados dos tristímulos:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z} = 1 - x - y \quad (21)$$

Estes parâmetros geralmente são determinados com ajuda de softwares a partir das funções com espectro de emissão e dos tristímulos.

Para identificar o comprimento de onda dominante no diagrama CIE basta conectar o ponto de cor medido com o ponto do branco puro (0,33;0,33) e extrapolar a linha até a borda do diagrama. Como se pode perceber na figura 2.7, o comprimento de onda dominante está anotado na borda do diagrama. A pureza de cor, por sua vez, pode ser obtida dividindo a distância do ponto de cor medido até o branco puro pela distância entre o ponto correspondente ao comprimento de onda dominante (borda) e o branco puro. Quanto mais próximo de 1, maior será a pureza de cor [67].

Os valores de coordenadas de cromaticidade também foram obtidos através do Sistema Medição de Rendimento Quântico Absoluto modelo c9920-02G, da marca Hamamatsu Photonics.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo, de caráter propositivo-argumentativo, apresenta os resultados e discussões. A primeira seção é dedicada à caracterização e aplicação em OLED de uma série inédita de complexos de Cu(I) catiônicos contendo ligantes derivados da unidade fenantrolina e fosfinas. A segunda seção trata da caracterização e aplicação em OLEDs de uma série inédita de complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores. A terceira contempla a caracterização de um novo PAH.

3.1 Caracterização e aplicação em OLEDs de complexos de Cu(I) catiônicos contendo ligantes fenantrolinas e fosfinas

Uma nova série de complexos de Cu(I) catiônicos baseada em ligantes fenantrolínicos contendo átomos pesados (S e Se) e fosfinas com mecanismo de emissão TADF foi sintetizada com o propósito de melhorar as propriedades luminescentes e estabilidade físico-química. O seu processo de síntese foi simples, rápido e de bom rendimento (90 %) [69]. Após a recristalização em diclorometano para purificação, as propriedades fotofísicas, térmicas e eletroquímicas dos compostos foram investigadas em solução e filme, com estudos teóricos em paralelo. Finalmente, eles foram empregados como emissores em OLEDs processados totalmente por solução em condições ambiente.

Os complexos de Cu(I) foram dispersos em materiais hospedeiros devido às inerentes dificuldades de formação de filme, baixa mobilidade de portadores de carga e possíveis processos não radiativos de aniquilação pelo mecanismo de TTA. Os hospedeiros transportadores de buracos e elétrons foram convenientemente escolhidos pelo seu elevado nível de energia tripleto, boas propriedades na formação de filme e transporte de portadores de carga. Modificações sistemáticas nos compostos e estrutura foram realizadas de modo a melhorar o desempenho dos dispositivos. Inicialmente, foram investigados diferentes materiais transportadores de elétrons. Em seguida, variaram-se as proporções de materiais hospedeiros e quantidades de material emissor disperso. Este processo proporcionou uma melhora significativa no desempenho dos dispositivos, que é comparável aos da literatura para estruturas e compostos similares. Além disso, permitiu avaliar as influências dos ligantes no seu desempenho, em particular na sua estabilidade de emissão.

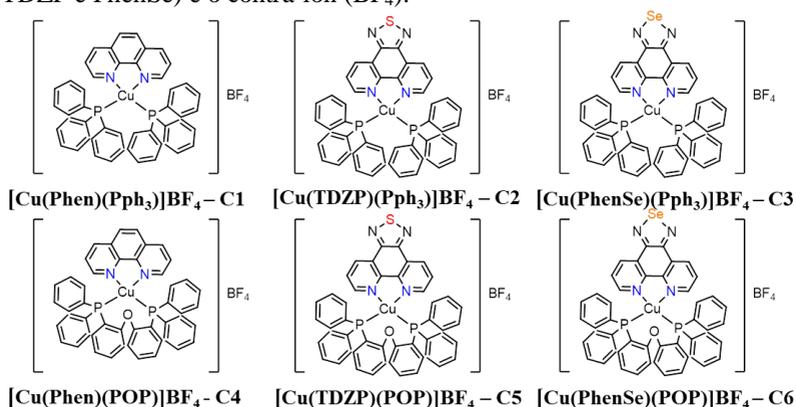
No processo de otimização foi utilizado apenas o complexo com maior rendimento quântico e disponibilidade de massa. Ao final, OLEDs com mesma arquitetura baseados nos demais complexos foram construídos para comparação.

3.1.1 Complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas

O aumento da rigidez da estrutura molecular a partir de ligantes *N*-heterocíclicos combinados a ligantes de fosfinas se mostrou uma excelente opção para a melhoria das propriedades de luminescência de complexos de Cu(I) [74]. Recentemente, nosso grupo de pesquisa explorou ligantes derivados de 1,10-fenantrolina contendo os grupos tiadiazol e selenodiazol e observou um aumento significativo no SOC e emissão pelo mecanismo de fosforescência, em consequência da presença dos átomos pesados [181]. O efeito do átomo pesado nestes ligantes também levou ao aumento no rendimento quântico de complexos de rutênio(II) [3]. Nesta perspectiva, a coordenação de ligantes fenantrolínicos contendo átomos pesados e ligantes de fosfinas se mostra uma alternativa promissora para o aumento do rendimento de emissão em complexos de Cu(I).

A imagem da estrutura química da nova série de complexos de Cu(I) é apresentada na figura 3.1. Os complexos C1-C3 estão coordenados a duas trifenilfosfina (PPh_3) e o C4-C6 a duas fosfinas ligadas por um oxigênio bis(2-(difenilfosfanil)fenil) (POP). O C1 e C4 contêm o ligante 1,10-fenantrolina (Phen), o C2 e C5 está coordenado ao [1,2,5]tiadiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina (TDZP) e o C3 e C6 está ligado ao [1,2,5]selenodiazol[3,4-*f*]-1,10-fenantrolina (PhenSe). O BF_4 foi utilizado como ânion para todos os compostos.

Figura 3.1: Estrutura química dos complexos de Cu(I) contendo ligantes fosfinas (PPh₃ e POP), fenantrolina (Phen), derivados de fenantrolina (TDZP e PhenSe) e o contra-íon (BF₄).



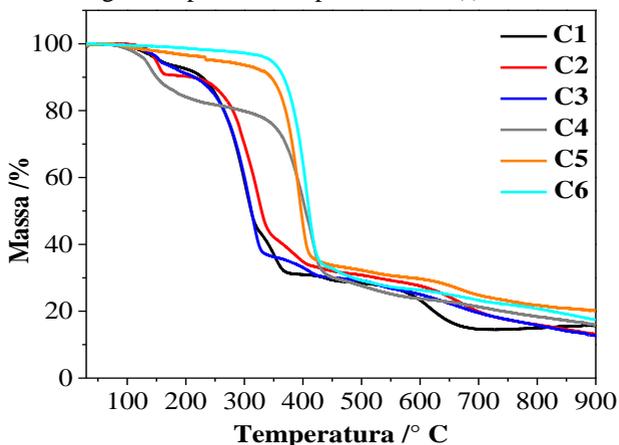
Fonte: Adaptado de [69].

Os complexos C1 e C4 são conhecidos na literatura [182, 183] e servem como referência, enquanto os demais são inéditos. O ligante fosfina POP fornece maior rigidez ao sistema que o PPh₃, enquanto o PhenSe tem um átomo mais pesado que o TDZP. Um aumento no rendimento quântico dos compostos em consequência do enrijecimento da estrutura pelo ligante POP foi observado. Porém, ao contrário do que inicialmente se esperava, a presença do átomo pesado no ligante fenantrolina levou a uma diminuição do rendimento quântico. Observou-se também uma tendência na redução do tempo de vida destes compostos. Corroborado por estudos teóricos, estes resultados estão associados a mudanças significativas na geometria molecular dos compostos, provocadas pela presença de átomos pesados no ligante. Isso permite inferir que a geometria molecular é mais importante para o SOC que a presença de átomos pesados no ligante orgânico para esta classe de materiais. Além disso, a variação nos ligantes permitiu a modulação da cor de emissão em filme com deslocamentos de até 55 nm na faixa do laranja.

3.1.2 Caracterização dos complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas

A estabilidade térmica dos complexos Cu(I) foi determinada pela técnica de TGA descrita na seção 2.2.1. Os resultados são mostrados nos termogramas da figura 3.2.

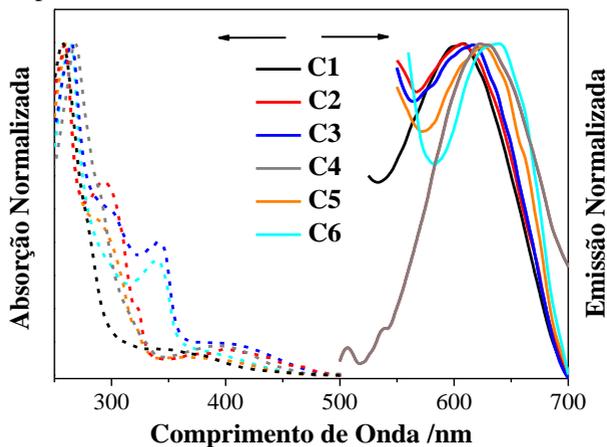
Figura 3.2: Termogramas para os complexos de Cu(I).



O termograma permite inferir que todos os complexos são estáveis em temperatura ambiente. Observa-se uma acentuada perda de massa em 130 °C para o C1-C4 e em 350 °C para o C5 e C6. A tendência de temperatura de degradação superior do C4-C6 em relação ao C1-C3 está associada à rigidez da estrutura molecular fornecida pelo ligante POP. Em particular, a baixa temperatura de degradação do C4 está associada à decomposição do ligante fenantrolina [181]. No final do processo, resta entre 10 e 20% da massa inicial sob a forma de resíduos, possivelmente óxido de Cu.

As propriedades ópticas e as energias envolvidas nos processos de transições eletrônicas dos complexos de Cu(I) foram investigadas a partir da técnica de espectroscopia UV-Vis, conforme descrito na seção 2.2.2. As análises foram feitas em soluções de diclorometano degaseificadas e em filme (10% em PMMA). A figura 3.3 apresenta os espectros de emissão e absorção em solução.

Figura 3.3: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de Cu(I) em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em temperatura ambiente.



Os espectros de absorção evidenciam bandas intensas e bem definidas com picos em 257 e 350 nm para o C1, 258, 293 nm e 370 nm para o C2, 265, 340 e 386 nm para o C3, 264 e 391 nm para o C4, 258, 291 e 404 nm para o C5 e 264, 341 e 396 nm para o C6 (tabela 3.1). A larga banda de menor energia em torno de 390 nm para todos os compostos é característica de complexos de Cu(I) e se refere à transição $d-\pi^*$ entre os orbitais do metal e do ligante orgânico (transição do tipo MLCT) [184]. As demais bandas se referem a transições $\pi-\pi^*$ entre os orbitais moleculares do ligante orgânico (transição do tipo LC). As transições em maiores energias, em torno de 260 nm, referem-se a transições intraligantes centradas nos ligantes fosfina [185], enquanto as demais estão associadas à transições centrada nos ligantes fenantrolínicos [3, 181].

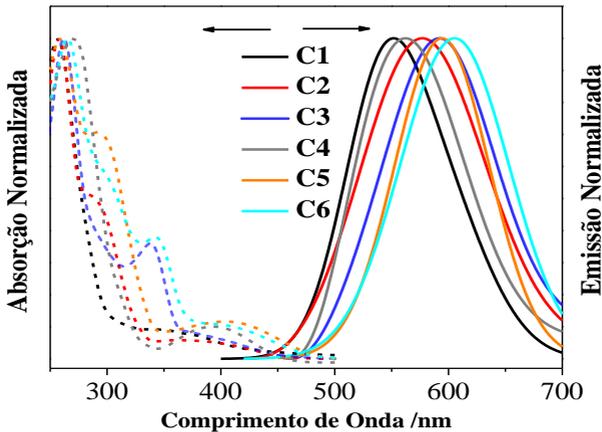
Os espectros de emissão em solução apresentaram uma única banda larga com máximos em 606, 610, 615, 628, 624, e 637 nm para o C1-C6, respectivamente (tabela 3.1). Este perfil, com ausência de resolução vibracional, é típico de uma emissão decorrente de uma MLCT em complexos de Cu(I) [72]. Os deslocamentos são resultado das diferentes conformações da estrutura eletrônica devido à natureza dos ligantes.

O *band gap* óptico (E_{go}) de energia foi estimado a partir do comprimento de onda resultante da intersecção entre a reta tangente à borda das bandas de absorção de menor energia com a linha base dos

espectros, de acordo com a literatura [186]. Os valores de E_{go} foram 2,93, 2,75, 2,68, 2,74, 2,69, 2,62 eV para o C1- C6, respectivamente (tabela 3.1).

A figura 3.4 apresenta os espectros de absorção e emissão medidos em filme para os complexos de Cu(I).

Figura 3.4: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de Cu(I) em filme (10% em matriz de PMMA) em temperatura ambiente.



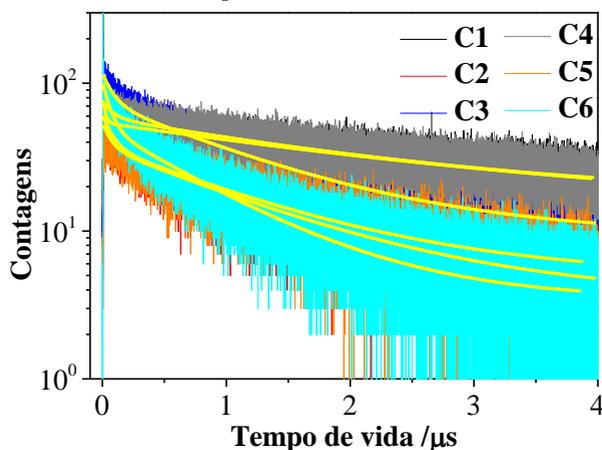
Os espectros de absorção em filme evidenciam bandas com pico em 257 e 352 nm para o C1, 258, 286 e 387 nm para o C2, 262, 339 e 402 nm para o C3, 269 e 391 nm para o C4, 259, 291 e 404 nm para o C5 e 264, 341 e 396 nm para o C6 (tabela 3.1). As bandas tiveram seus máximos de intensidade um pouco deslocados em relação aos espectros obtidos em solução, provavelmente devido à formação de agregados ou mudanças na geometria molecular. No entanto, as transições do tipo LC e MLCT já identificadas nas medidas em solução podem ser facilmente observadas.

Os espectros de emissão em filme apresentaram uma típica banda de emissão na região do laranja com máximos em 550, 577, 592, 560, 594 e 605 nm para o C1-C6, respectivamente (tabela 3.1). A comparação com os perfis obtidos em solução permite observar que os picos de emissão em filme se deslocaram significativamente para o azul. Estas diferenças podem estar associadas a mudanças na geometria molecular dos compostos após a excitação no MLCT devido a possíveis interações com o PMMA. Estes resultados indicam que as propriedades

de luminescência destes compostos dependem fortemente do ambiente e confirmam o que foi apontado anteriormente, que a natureza de emissão decorre de uma transferência de carga [69].

Medidas do tempo de vida (τ) no estado excitado foram realizadas em filme sob excitação em 401 nm através da técnica de TCSPC, conforme seção 2.2.2. As curvas de decaimento do estado excitado coletadas no comprimento de onda máximo da emissão estão dispostas na figura 3.5.

Figura 3.5: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo dos complexos de Cu(I) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação em 401 nm, em temperatura ambiente.



As curvas de decaimento do estado excitado dos complexos de Cu(I) indicam tempos de vida típicos de fosforescência e/ou DF. Os perfis são representados por funções biexponenciais, o que sugere tempos de vida associados à formação de agregados ou processos de emissão simultâneos, no caso, DF e fosforescência. O valor médio do tempo de vida para o C1-C6 foi 2,556, 1,135, 1,124, 2,141, 1,161 e 0,778 μ s, respectivamente (tabela 3.1). Como se pode perceber, houve uma tendência de redução no tempo de vida com a coordenação dos ligantes contendo átomos pesados.

Medidas de rendimento quântico (Φ) foram realizadas em filme, conforme seção 2.2.2. Medidas em solução não foram realizadas, pois os complexos possuem alta sensibilidade ao oxigênio no estado excitado. Os valores de 0,112, 0,042, 0,077, 0,125, 0,062 e 0,080 para o C1-C6, respectivamente (tabela 3.1), estão de acordo com os

apresentados na literatura [187]. Os dados permitem perceber que os valores de rendimento quântico são ligeiramente maiores para compostos coordenados ao ligante POP, que deixa a estrutura molecular mais rígida. Também se pode observar que a presença do átomo pesado no ligante orgânico levou a uma redução no rendimento quântico, ao contrário do que inicialmente se esperava. A fim de compreender este resultado, as constantes radiativas (k_r) e não radiativas (k_{nr}) foram estimadas a partir dos dados de rendimento quântico e tempo de vida⁷. Os dados estão dispostos na tabela 3.1, juntamente com os demais resultados fotofísicos. Como se percebe, de C1 para C3 e de C4 para C5 existe uma tendência de aumento nas constantes radiativas e não radiativas. Isto indica que o átomo pesado favorece o caminho radiativo pelo aumento do SOC. Porém, ele também favorece o caminho não radiativo, o que pode ser atribuído a mudanças na geometria no estado excitado devido às fortes interações intramoleculares decorrente da presença dos ligantes TDZP e PhenSe [69, 72].

Tabela 3.1: Dados de absorção e emissão em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); absorção, emissão, rendimento quântico e tempo de vida em filme (10% em matriz de PMMA) dos complexos de Cu(I).

	Solução		Filme					
	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ^a (μ s)	k_r (10^4 s ⁻¹)	k_{nr} (10^5 s ⁻¹)
C1	357 350	606	257 350	550	0,112	2,665	4,20	3,33
C2	258 293 370	610	258 286 370	577	0,042	1,135	3,69	8,43
C3	265 340 386	615	262 339 402	592	0,077	1,124	7,11	8,18
C4	264 391	628	269 391	560	0,125	2,141	5,83	4,06
C5	258 291 404	624	259 291 404	594	0,062	1,161	5,33	8,07
C6	264	637	264	605	0,080	0,778	9,89	11,85

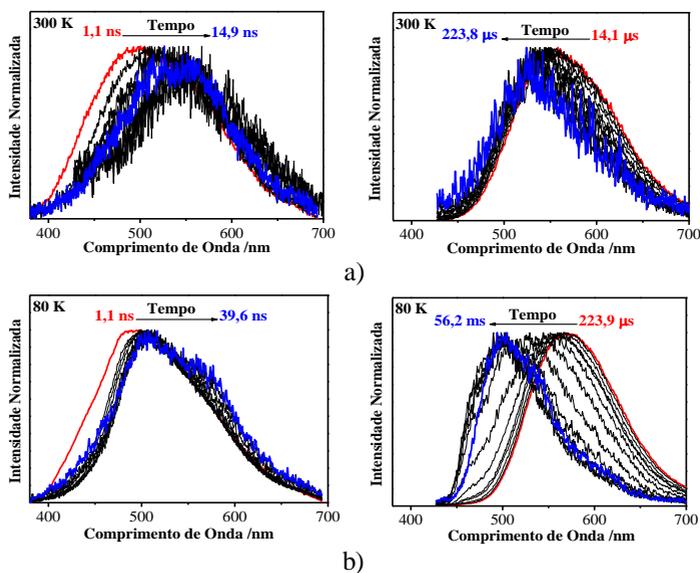
⁷ A constante radiativa foi estimada a partir de $k_r = \Phi / \tau$ e a não radiativa a partir de $k_{nr} = (1 - \Phi) / \tau$.

341	341
396	396

^a Valor médio do tempo de vida calculado a partir da equação (15).

A dinâmica do estado excitado dos complexos de Cu(I) em filme foi explorada a partir da espectroscopia resolvida no tempo, conforme seção 2.2.2. A figura 3.6 ilustra os espectros normalizados de emissão resolvida no tempo, coletados em temperatura ambiente (300 K) e em baixa temperatura (80 K) para o composto C4⁸.

Figura 3.6: Espectros de emissão resolvidos no tempo coletados em a) temperatura ambiente (300k) e b) em baixa temperatura (80 K) do composto C4 em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação em 355 nm.



Os espectros de emissão resolvidos no tempo apresentam um comportamento típico do mecanismo de DF. Inicialmente, pode-se observar a rápida emissão fluorescente centrada nos ligantes em tempos muito curtos, decorrente da emissão de estados de maior energia

⁸ Os espectros de emissão resolvidos no tempo coletados em temperatura ambiente (300 K) e baixa temperatura (80K) para os demais compostos em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação em 355 nm podem ser encontrados no Apêndice 1.

centrados nestes. Em seguida, ocorre um desvio da emissão para comprimentos de onda maiores, que está associado ao rápido ISC e início da emissão pelo mecanismo de fosforescência. Por fim, já na escala de microssegundos, observa-se um desvio para comprimentos de onda maiores, que se deve à repopulação térmica do estado singleto e consequente emissão pelo mecanismo de DF. O aumento do tempo de vida observado em baixa temperatura em relação à temperatura ambiente é típico do mecanismo de TADF, já que o ISC reverso é dificultado com a diminuição da temperatura. A partir da intersecção entre a tangente e a linha base dos espectros de emissão resolvidos no tempo em temperatura ambiente é possível estimar os níveis do T_1 e S_1 . A tabela 3.2 apresenta os valores de T_1 e S_1 e o *gap* de energia entre eles (E_{T-S}). O reduzido *gap* de energia dos compostos C2, C5 e C6 em relação aos demais favorece o RISC.

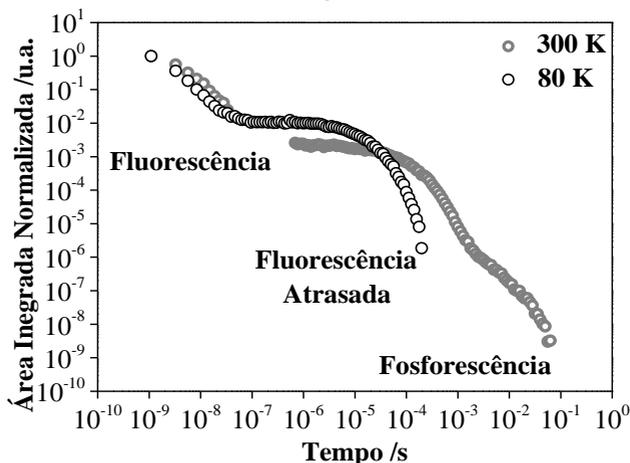
Tabela 3.2: Valores de T_1 , S_1 E_{T-S} dos complexos de Cu(I).

	T_1 /eV	S_1 /eV	E_{S-T} /eV
C1	2,67	2,78	0,11
C2	2,61	2,65	0,04
C3	2,62	2,73	0,11
C4	2,65	2,82	0,17
C5	2,56	2,60	0,04
C6	2,54	2,58	0,04

A figura 3.7 apresenta as curvas da área integrada dos espectros de emissão em função do tempo em temperatura ambiente e baixa temperatura para o C4⁹.

⁹ A área integrada dos espectros de emissão em função do tempo dos complexos de Cu(I) em temperatura ambiente (330 K) e baixa temperatura (80K) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação de 355 nm podem ser encontrados no Apêndice 2.

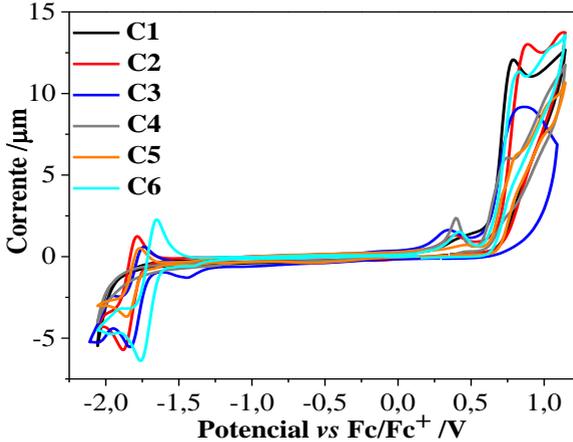
Figura 3.7: Área integrada dos espectros de emissão em função do tempo do C4 em temperatura ambiente (330 K) e baixa temperatura (80K) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação de 355 nm.



Os perfis da figura 3.7 permitem identificar a presença dos regimes de fluorescência, DF e fosforescência em temperatura ambiente e baixa temperatura. A comparação das curvas em temperatura ambiente e baixa temperatura permite observar que, com a redução da temperatura, a intensidade de emissão diminui na faixa de microssegundos, enquanto o tempo de vida aumenta na faixa de milissegundos. Este comportamento é consistente com um despovoamento mais lento do estado tripleto e maior ocorrência de fosforescência, mecanismo competitivo, em baixa temperatura, o que é típico do mecanismo de emissão por TADF [188].

As propriedades eletroquímicas dos complexos de Cu(I) foram obtidas pela voltametria cíclica (CV), conforme descrito na seção 2.2.3. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox F_c/F_c^+ ($E_{F_c/F_c^+}=0,4V$ vs $Ag^+/AgCl$). Os voltamogramas cíclicos (figura 3.8) foram obtidos em velocidade de 100 mV s^{-1} .

Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos dos complexos de Cu(I) em velocidade de 100 mV s^{-1} em relação ao par redox Fc/Fc^+ . Condições: eletrodo de trabalho - ouro, eletrodo de Referência - Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar - fio de platina; em diclorometano, em temperatura ambiente.



No voltamograma é possível observar os processos de oxidação e redução, que ocorrem no potencial positivo e negativo, respectivamente. O processo de redução reversível observado para o C2, C3, C5 e C6 está centrado nos ligantes fenantrolínicos [181]. O processo de oxidação não-reversível é observado para todos os materiais. No caso dos materiais que apresentaram processos de oxidação e redução, a energia do *band gap* eletroquímico foi calculada pela equação $E_{\text{ge}} = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$. Para os compostos que não apresentaram processos de redução, o LUMO foi estimado a partir do E_{ge} . Os dados eletroquímicos são dispostos na tabela 3.3.

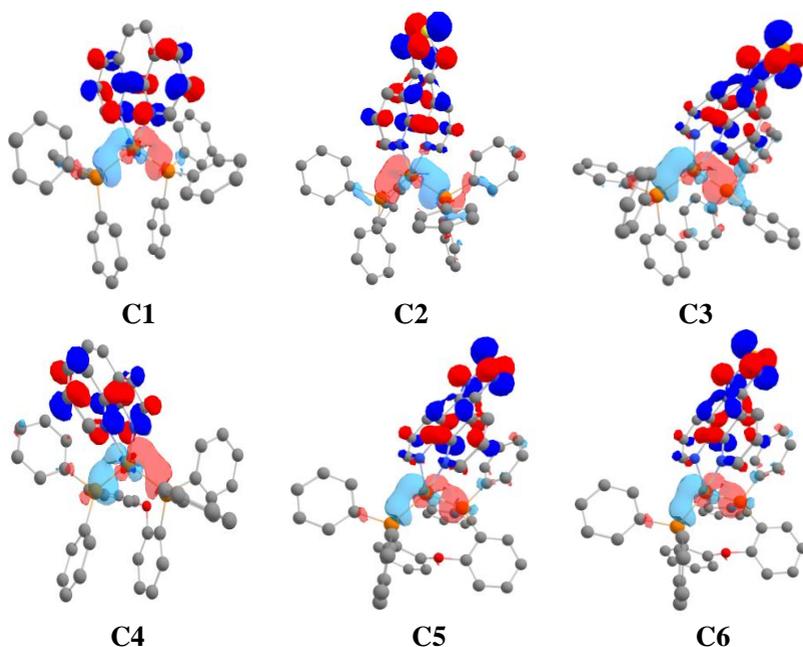
Tabela 3.3: Dados de voltametria cíclica dos complexos de Cu(I).

	E_{red} (vs Fc/Fc^+)	E_{ox} (vs Fc/Fc^+)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{ge} (eV)
C1	-	0,79	-5,59	-2,66	-
C2	-1,83	0,88	-5,68	-2,97	2,71
C3	-1,79	0,86	-5,66	-3,01	2,65
C4	-	0,75	-5,55	-2,81	-
C5	-1,81	0,83	-5,63	-2,99	2,64
C6	-1,71	0,81	-5,61	-3,09	2,52

Os valores de energia de HOMO dos complexos de Cu(I) são bastante similares, enquanto os valores de LUMO são relativamente próximos. Conforme aclarado no capítulo primeiro, os complexos de Cu(I) apresentam níveis de HOMO e LUMO para o íon de Cu(I) (HOMO_d e LUMO_{d^*}) e para o ligante orgânico (HOMO_π e LUMO_{π^*}), de modo que os níveis de energia deste são mais baixos. Portanto, o valor de HOMO associado à oxidação se refere ao íon de Cu (HOMO_d) e o valor de LUMO associado à redução se refere ao ligante orgânico (LUMO_{π^*}). Por fim, vale destacar que o *band gap* óptico é consonante com o eletroquímico.

Cálculos usando DFT foram realizados em paralelo às caracterizações no intuito de compreender melhor as propriedades eletrônicas e luminescentes dos complexos de Cu(I), conforme seção 2.2.4 [69]. A figura 3.9 ilustra os orbitais moleculares de fronteira.

Figura 3.9: Orbitais moleculares dos complexos de Cu(I) obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.

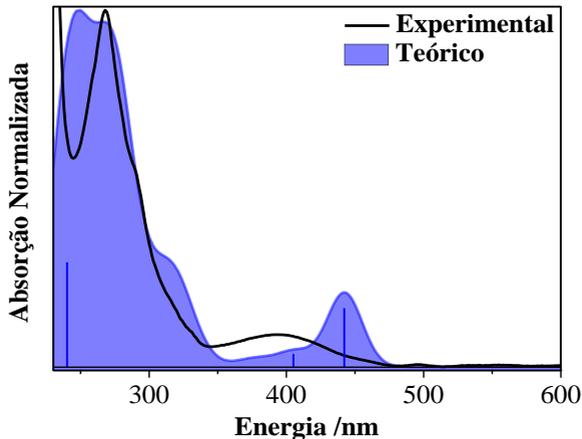


Fonte: Adaptado de [69].

A partir dos orbitais moleculares de fronteira é possível observar que o HOMO está centrado no orbital do cobre(I) com contribuições significativas da coordenação de átomos de fósforo. O LUMO está distribuído nos ligantes fenantrolínicos. Assim, os resultados teóricos corroboram os experimentais, como a voltametria cíclica, por exemplo.

A modelagem teórica também permitiu descrever as transições eletrônicas e reproduzir os espectros de absorção em solução. A figura 3.10 ilustra os resultados teóricos para o C4 que, assim como os demais, mostrou-se coerente com os experimentais.

Figura 3.10: Espectro de absorção teórico a partir de estudos usando DFT e experimental em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em temperatura ambiente para o C4.



Fonte: Adaptado de [69].

3.1.3 Aplicação dos complexos de Cu(I) catiônicos baseados em ligantes fenantrolinas e fosfinas em OLEDs

Dispositivos empregando o C4 como emissor foram produzidos de acordo com a seção 2.3. As propriedades fotométricas e eficiências foram melhoradas em 3 etapas, a partir de variações na estrutura e materiais utilizados. Ao final do trabalho, com a estrutura aprimorada, também foram construídos dispositivos baseados nos demais compostos da série para avaliação e comparação. Na primeira parte, diferentes materiais foram empregados na ETL.

Parte I: Variação da ETL na estrutura ITO/ PEDOT:PSS/ Poly-TPD/TcTA:OXD7:C4/ PFNBr:TEAB/ Al

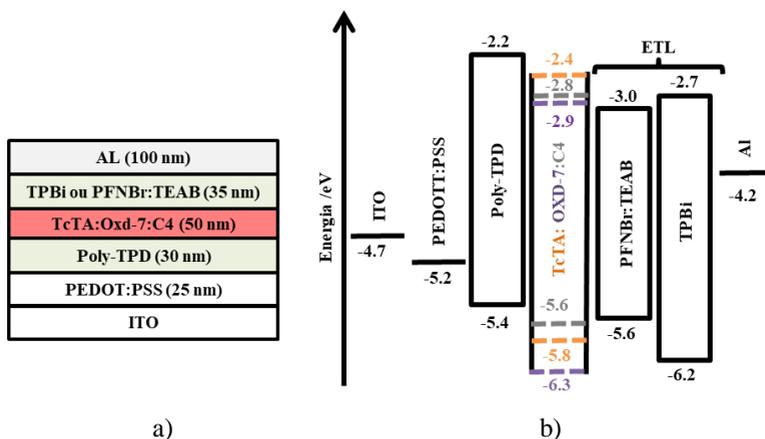
A figura 3.11 ilustra a estrutura do primeiro conjunto de dispositivos com a espessura de cada camada, o diagrama de energia e os níveis de estado tripleto mais baixo (T_1). Os materiais hospedeiros foram escolhidos de modo a confinar o éxciton no emissor, proporcionar boa mobilidade de portadores de carga e formação de filme. Além disso, os hospedeiros emitem na região de absorção do emissor, o que é conveniente para a transferência de energia eficiente. Foram construídas três arquiteturas de dispositivo distintas com diferentes materiais na ETL:

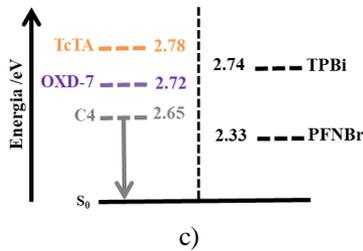
Dispositivo 1a: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ Poly-TPD(30nm)/ TcTA:OXD-7:C4(50 nm)/ Al

Dispositivo 2a: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ Poly-TPD(30nm)/ TcTA:OXD-7:C4(50 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ Al

Dispositivo 3a: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ Poly-TPD(30nm)/ TcTA:OXD-7:C4(50 nm)/ TPBi(35 nm)/ Al

Figura 3.11: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 1a-3a.





Os dispositivos sem ETL ou empregando os transportadores de elétrons TPBi e PFNBr:TEAB foram construídos no intuito de avaliar os efeitos de diferentes injeções de elétrons na EML no desempenho do dispositivo. O TPBi e PFNBr:TEAB têm diferentes níveis de energia, mobilidade, mecanismos de injeção e transporte de portadores de carga. O TPBi tem condução eletrônica e elevada mobilidade de portadores de carga, além de um nível de HOMO favorável para o bloqueio de buracos. Ainda, o seu elevado nível de tripleto ajuda a confinar o éxciton no emissor. Por outro lado, a injeção de elétrons a partir de eletrodos de elevada função trabalho não é eficiente devido às elevadas barreiras de energia em relação ao LUMO. O PFNBr:TEAB conta com um eficiente mecanismo de injeção de portadores de carga a partir de eletrodos com elevada função trabalho. Entretanto, o transporte majoritariamente iônico tem intrínseca mobilidade reduzida. Além disso, seu nível de HOMO não proporciona um bloqueio de buracos eficiente. Ainda, o seu baixo nível de tripleto não contribui para o confinamento do éxciton no emissor. O poly-TPD foi utilizado para diminuir as barreiras de energia para injeção de buracos na EML, permitir o eficiente transporte de buracos e bloquear elétrons. Conforme pontuado, o nível de tripleto do poly-TPD não é conhecido.

O poly-TPD, o TPBi e o PFNBr:TEAB, assim como o PEDOT:PSS, foram depositados conforme a seção 2.3.2.1. A figura 3.12 apresenta a morfologia dos filmes de TPBi, PFNBr:TEAB e poly-TPD, com espessuras de 35, 35 e 30 nm, respectivamente. Nesta ordem, os dados de rugosidade RMS são 0,76, 0,67 e 0,30 nm e estão dispostos na tabela 3.4. Pode-se perceber que os filmes de TPBi e PFNBr:TEAB apresentam rugosidade relativamente alta com uma morfologia que indica baixa densidade dos filmes, o que comumente diminui o desempenho de dispositivos. O filme de poly-TPD é uniforme e

apresenta baixa rugosidade, o que é consequência do processo de tratamento térmico.

A EML foi depositada a partir de uma solução contendo 3,5 mg de TcTA, 3,5 mg de OXD-7 e 0,70 mg de C4 (10% em relação aos materiais hospedeiros) em 1 ml de butanona. Após ser agitada em placa de aquecimento em temperatura de 60 °C e rotação de 500 rpm por 20 min, a solução foi depositada em rotações de 500 rpm/2s seguida de 1500 rpm/30s para formação de filme. Por fim, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em 60 °C durante 10 min para evaporação do solvente. Estes parâmetros, procedimentos de deposição dos filmes e evaporação de solvente foram utilizados para a deposição da EML de todos os dispositivos construídos nesta seção. Filmes uniformes (figura 3.12) com rugosidade RMS em torno de 0,27 nm (tabela 3.4) e espessura em torno de 50 nm foram obtidos para a EML.

Figura 3.12: Imagens de AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TPBi, b) PFNBr:TEAB, c) poly-TPD e c) TcTA:OXD-7:C4 (10%).

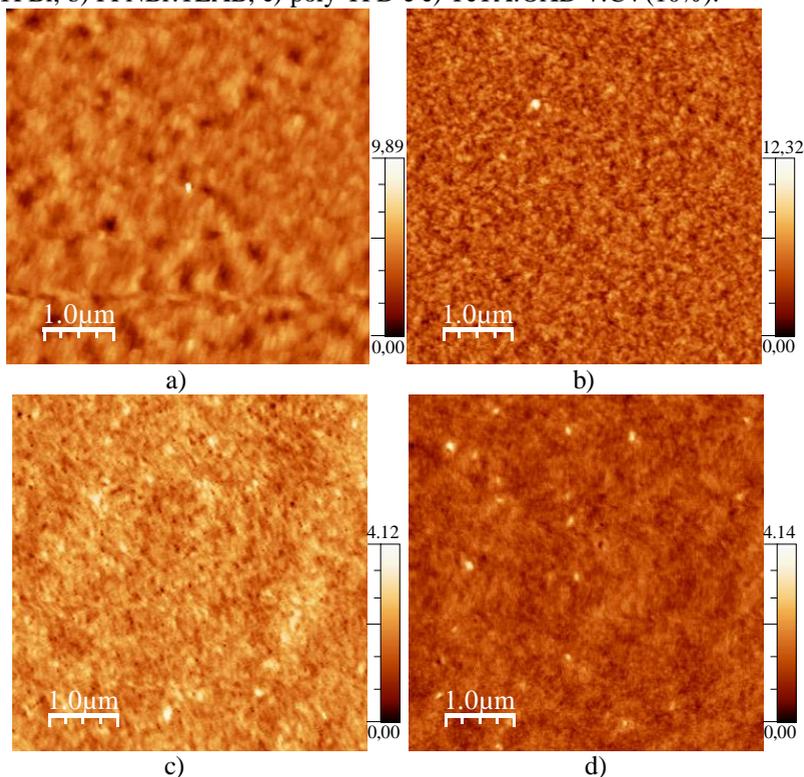
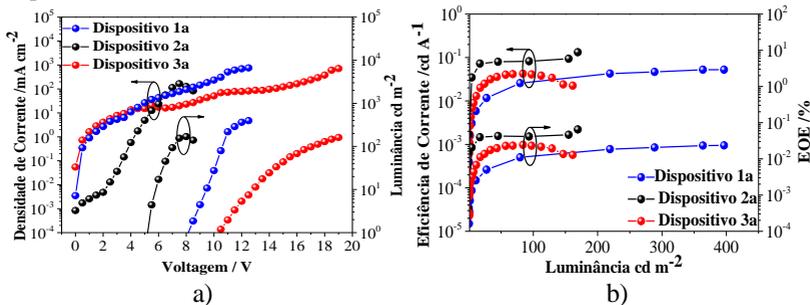


Tabela 3.4: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TPBi, PFNBr:TEAB, poly-TPD e TcTA:OXD-7:C5(10%).

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TPBi	0,76
PFNBr:TEAB	0,67
Poly-TPD	0,30
TcTA:OXD-7:C4(10%)	0,26

A figura 3.13 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1a-3a.

Figura 3.13: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1a - 3a.



O *turn-on* dos dispositivos 1a- 3a é 8,04, 5,15 e 10,40 V, enquanto a luminância máxima registrada é de 396,40, 170,00 e 161,50 cd m², respectivamente. O elevado *turn-on* dos dispositivos 1a e 3a é consequência das elevadas barreiras de energia para a injeção de elétrons a partir do cátodo. O valor inferior de *turn-on* no dispositivo 2a decorre do particular processo de injeção de cargas, conforme descrito na seção 2.1. A dificuldade de injeção de elétrons nos dispositivos 1a e 3a provavelmente levou a um excesso de corrente de buracos, o que diminuiu a eficiência dos dispositivos. O dispositivo 1a apresentou eficiência de corrente de 0,05 cd A⁻¹ e EQE de 0,02%, enquanto para o dispositivo 3a foram registrados 0,04 cd A⁻¹ e 0,02%. O dispositivo 2a mostrou o melhor desempenho, com valores de eficiência de corrente e EQE de 0,13 cd A⁻¹ e 0,06%, respectivamente. Este desempenho superior se deve ao melhor balanço de portadores de carga na EML

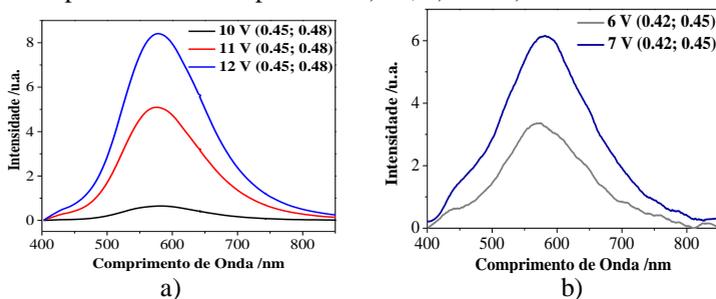
proporcionado pelos mecanismos peculiares de injeção e transporte de portadores de carga do PFNBr:TEAB. O perfil da curva de eficiência do dispositivo 2a cresce suavemente com o aumento da luminância/corrente, o que indica que podem existir pequenos atrasos na emissão devido ao transporte majoritariamente iônico do PFNBr:TEAB [163]. Ainda, o desempenho do dispositivo 1a pode ter sido prejudicado por processos de ressonância plasmônica, devido à proximidade da zona de recombinação com o cátodo. A tabela 3.5 resume as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos dispositivos 1a-3a.

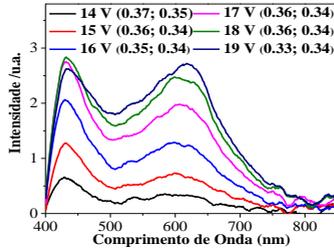
Tabela 3.5: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 1a-3a.

	Dispositivo 1a	Dispositivo 2a	Dispositivo 3a
V_{on} (V)	8,04	5,55	10,40
$L_{m\acute{a}x}$ ($cd\ m^{-2}$)	396,40	170,00	161,50
$\eta_{Lm\acute{a}x}$ ($cd\ A^{-1}$)	0,05	0,13	0,04
$\eta_{Pm\acute{a}x}$ ($lm\ W^{-1}$)	0,01	0,05	-
$\eta_{EQEm\acute{a}x}$ (%)	0,02	0,06	0,02

A figura 3.14 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 1a-3a em diferentes voltagens.

Figura 3.14: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 1a, b) 2a e c) 3a.





c)

Uma larga banda de emissão centrada em 578 nm pode ser observada para o dispositivo 1a. A emissão no amarelo com boa pureza de cor é consonante com o perfil de fotoluminescência do C4 e não se desloca à medida que o potencial aumenta. O dispositivo 2a também exhibe uma larga banda no amarelo centrada em 578 nm, que correspondente à emissão do C4. Porém, em torno de 435 nm é possível observar a emissão do transportador de elétrons. O PFNBr tem um valor de HOMO baixo (5,6 eV) de modo que durante o processo de injeção de elétrons na EML os buracos não são bloqueados e ocorre recombinação também na ETL. No perfil de eletroluminescência do dispositivo 3a se evidenciam duas bandas sobressalentes, uma em torno de 429 nm e outra 610 nm. Estas emissões são resultado da formação de exciplex entre o TPBi e TcTA na interface EML/ETL [189] e da emissão do C4, respectivamente. A combinação das duas emissões, com pequenas variações ao aumento do potencial, resultou na emissão de luz branca com alta pureza de cor, especialmente em 19 V.

Dispositivos sem HTL, com estrutura ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:C4(50 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ Al, também foram construídos. Em geral, os dispositivos sem HTL apresentaram um *turn-on* e luminância pouco mais elevados. Entretanto, a densidade de corrente aumentou drasticamente, o que reduziu significativamente a eficiência. Além disso, os dispositivos foram menos reprodutíveis e estáveis. Assim, observou-se que a HTL melhora o desempenho e a estabilidade dos dispositivos.

A etapa seguinte do processo de otimização consiste na variação da proporção de materiais hospedeiros. Optou-se por utilizar a estrutura do dispositivo 2a para continuidade do trabalho devido aos seus valores de eficiência, que são superiores aos demais.

PARTE II: Variação da proporção de hospedeiros na estrutura ITO/PEDOT:PSS/Poly-TPD/TcTA:OXD-7:C4/PFNBr:TEAB/Al

Nesta etapa do trabalho, a estrutura do dispositivo 2a não foi alterada. A espessura de cada camada e os níveis de energia podem ser revistos na figura 3.11. Na arquitetura ITO/PEDOT:PSS(25 nm)/ Poly-TPD(30 nm)/ TcTA:OXD-7:C4(50 nm)//PFNBr:TEAB(35 nm)/Al foi variada apenas a proporção em massa dos materiais hospedeiros transportadores de buracos e elétrons TcTA:OXD-7 da EML nas proporções de 3:7 e 7:3:

Dispositivo 4a: TcTA:OXD-7(3:7):C4

Dispositivo 5a: TcTA:OXD-7(7:3):C4

A variação da proporção dos hospedeiros permite controlar a quantidade de portadores de carga na EML. Assim, ela foi feita com o objetivo de balancear os portadores de carga na EML.

O filmes da EML da foram depositados a partir de soluções contendo 2,1 mg de TcTA e 4,9 mg de OXD-7 e 4,9 mg de TcTA e 2,1 mg de OXD-7 para os dispositivos 4a e 5a, respectivamente, em butanona. Foi acrescentado 0,7 mg de C4(10%) em todas as soluções. O processo de deposição resultou em filmes uniformes (figura 3.15) com 50 nm de espessura e rugosidade RMS em torno de 0,27 e 0,20 nm (tabela 3.6). A morfologia é similar para todos os filmes, graças aos materiais hospedeiros.

Figura 3.15: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4 nas proporções a) 3:7:1 e b) 7:3:1.

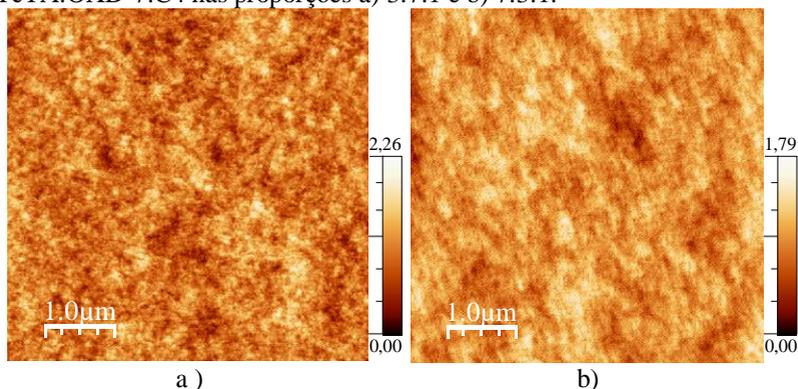
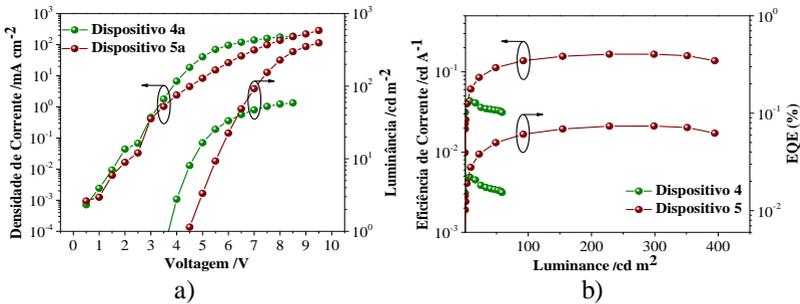


Tabela 3.6: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4 com proporções de 3:7 e 7:3 de TcTA:OXD-7.

Camada	Rugosidade RMS (nm)
(3:7) TcTA:OXD-7	0,27
(7:3) TcTA:OXD-7	0,20

A figura 3.16 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4a e 5a.

Figura 3.16: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4a e 5a.



O *turn-on* e a máxima luminância do dispositivo 4a são 3,78 V e 58,70 cd m⁻², enquanto para o dispositivo 5a, estes valores são 4,43 V e 394,70 cd m⁻², respectivamente. O dispositivo 5a apresentou os maiores valores de eficiência de corrente e EQE, com máximo em 0,17 cd A⁻¹ e 0,08 % em curvas estáveis ao aumento da luminância/corrente. Por outro lado, o dispositivo 4a teve seu máximo de eficiência de corrente e EQE em 0,04 cd A⁻¹ e 0,02 %, em curvas que evidenciam elevada *eficiência roll-off*. A comparação do desempenho dos dispositivos desta parte com o dispositivo 3a da parte anterior do trabalho, cuja concentração era de 5:5 de TcTA:OXD-7, indica que os valores de luminância e eficiência melhoram à medida que a concentração de OXD-7 diminui e a de TcTA aumenta na EML. Assim, o desempenho superior do dispositivo 5a está associado ao balanço de carga proporcionado pela concentração de 7:3 de TcTA:OXD-7. Ainda, o aumento da quantidade de TcTA provavelmente favorece a transferência de éxciton para o emissor. A tabela 3.7 resume as

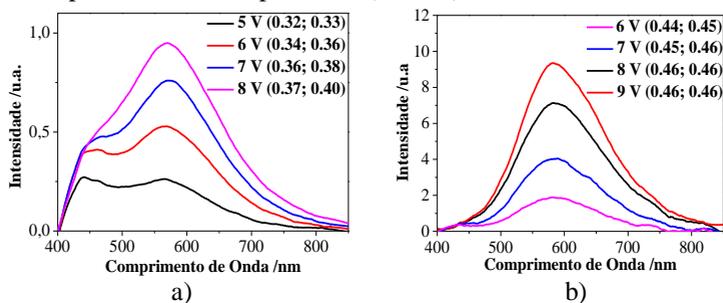
propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos dispositivos 4a e 5a.

Tabela 3.7: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 4a e 5a.

	Dispositivo 4a	Dispositivo 5a
V_{on} (V)	3,78	4,43
$L_{m\acute{a}x}$ ($cd\ m^{-2}$)	58,77	394,70
$\eta_{Lm\acute{a}x}$ ($cd\ A^{-1}$)	0,04	0,17
$\eta_{Pm\acute{a}x}$ ($lm\ W^{-1}$)	0,02	0,08
$\eta_{EQEm\acute{a}x}$ (%)	0,02	0,09

A figura 3.17 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 4a e 5a em diferentes voltagens.

Figura 3.17: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 4a e b) 5a.



O dispositivo 4a exibiu um perfil de eletroluminescência com dois picos de emissão proeminentes, em torno de 435 nm e 578 nm, resultantes da emissão simultânea do PFNBr e C4, respectivamente. Apesar da emissão do C4 ser dominante para potenciais mais altos, a emissão do PFNBr é significativa, o que compromete a pureza de cor. O perfil do dispositivo 5a exhibe apenas uma larga banda com pico em 579 nm para todos os potenciais. O aumento da quantidade de TcTA pode ter deslocado a zona de recombinação mais para o centro da EML, o que suprimiu emissões no PFNBr na interface.

O dispositivo 5a apresentou o melhor desempenho até agora. Na próxima etapa, a sua estrutura e concentração de hospedeiros de 7:3 de TcTA:OXD-7 serão mantidos e a quantidade de material emissor será variada.

PARTE III: Variação da concentração de C4 na EML da estrutura ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/ TcTA:OXD-7(7:3):C4/ PFNBr:TEAB/ Al.

A estrutura do dispositivo 5a, a estrutura de cada camada e os níveis de energia podem ser revistos na figura 3.10. Na arquitetura ITO/PEDOT:PSS(25 nm)/ poly-TPD (30nm)/ TcTA:OXD-7(7:3):C4(50 nm)/ PFNBr:TEAB (35 nm)/ Al foi variada apenas a concentração em massa dos materiais emissores na EML:

Dispositivo 8a: TcTA:OXD-7:C4(5%)

Dispositivo 9a: TcTA:OXD-7:C4(20%)

Dispositivo 10a: TcTA:OXD-7:C4(40%)

A quantidade de material emissor foi variada para analisar a sua influência no desempenho do dispositivo. Esta etapa é de suma importância em se tratando de emissões que envolvem éxcitons tripletos (fosforescência ou TADF). Ela permite avaliar processos de aniquilação (TTA), que podem levar à acentuada *eficiência roll-off* em dispositivo. No caso dos complexos de Cu(I), os processos de TTA estão associados a processos não radiativos. Ainda, ela permite inferir sobre processos associados à injeção e transporte de portadores de carga na EML. A tabela 3.8 apresenta a quantidade de materiais nas soluções em butanona utilizadas para deposição da EML.

Tabela 3.8: Quantidade de materiais utilizados para deposição da EML com concentração de 5, 20 e 40% de C4.

EML	TcTA (mg)	OXD-7 (mg)	C4 (mg)
TcTA:OXD-7:C4(5%)	3,70	3,70	0,37
TcTA:OXD-7:C4(20%)	3,10	3,10	1,24
TcTA:OXD-7:C4(40%)	2,50	2,50	2,00

A figura 3.18 ilustra a morfologia dos filmes de 50 nm de espessura produzidos com a variação da concentração de C4. Os valores da rugosidade para as concentrações de 5, 20 e 40% de C4 foram 0,21, 0,30 e 0,39 nm, respectivamente (tabela 3.9). Pode-se perceber que o aumento da concentração de C4 levou ao aumento na rugosidade, mesmo que a morfologia seja determinada principalmente pelos materiais hospedeiros.

Figura 3.18: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:C4(5%), b) TcTA:OXD-7:C4(20%) e c) TcTA:OXD-7:C4(40%).

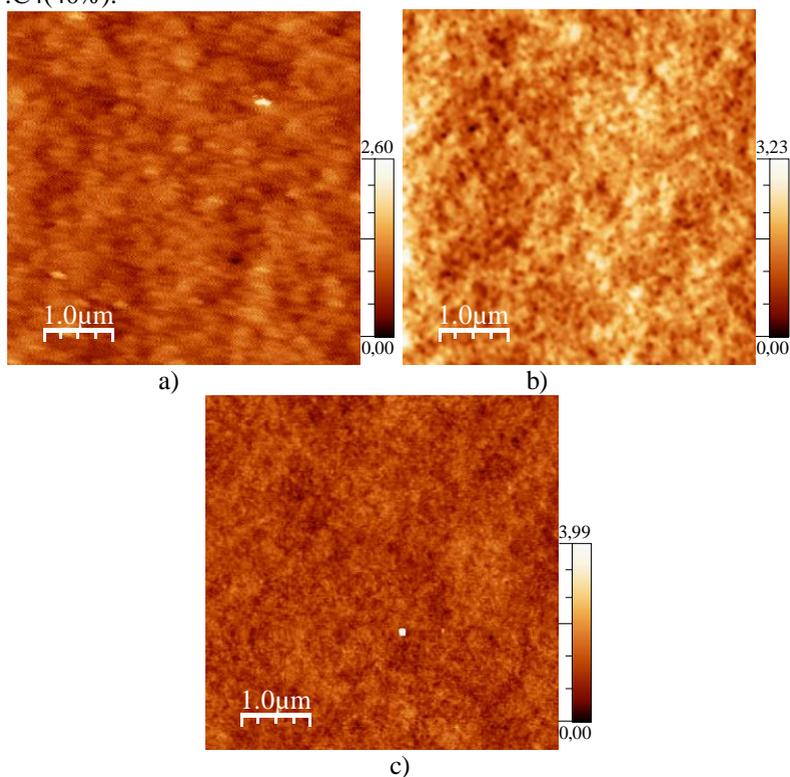
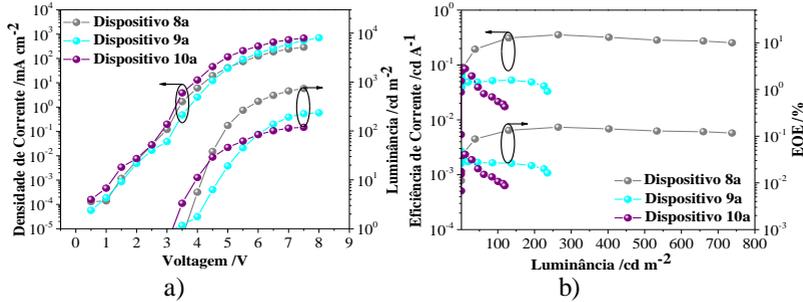


Tabela 3.9: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:C4(5%), TcTA:OXD-7:C4(20%) e TcTA:OXD-7:C4(40%).

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:C4(5%)	0,21
TcTA:OXD-7:C4(20%)	0,30
TcTA:OXD-7:C4(40%)	0,39

A figura 3.19 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a-10a.

Figura 3.19: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a-10a.



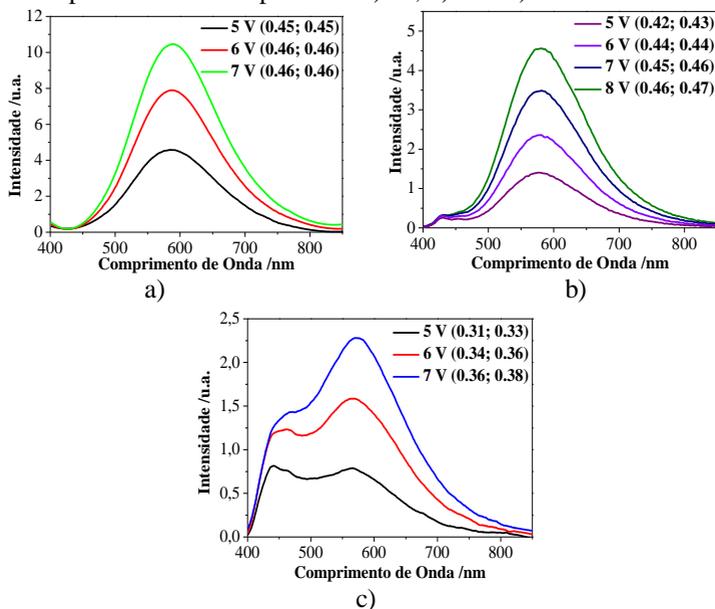
O *turn-on* dos dispositivos 8a-10a foi muito próximo, 3,71, 3,44 e 3,22 V, enquanto a luminância foi 728,80, 235,20 e 118,90, respectivamente. O aumento substancial na luminância do dispositivo 8a é consequência da redução de processos de TTA por causa da diminuição da concentração de emissor. Além do elevado valor de luminância em relação aos demais, o dispositivo 8a também mostrou o melhor desempenho, com 0,37 cd A⁻¹ de eficiência de corrente e 0,16% de EQE. Observa-se que as curvas de eficiência se tornam menos estáveis com o aumento da luminância à medida que a quantidade de emissor aumenta. O dispositivo 5a, contendo 10% de C4, também segue esta tendência. A densidade de corrente quando a EQE cai para 90% ($J_{90\%}$) é 143,5, 268,2, 26,5 e 0,3 mA/cm² para os dispositivos contendo 5, 10, 20 e 40% de emissor na EML. Isto indica que os processos de TTA são significativos e têm grande impacto na *eficiência roll-off* dos dispositivos. Ainda, é possível observar uma tendência de aumento na densidade de corrente à medida que a concentração de emissor na EML é maior. Isto pode ser consequência de interferências do emissor na condução de portadores de carga, em particular do contra-íon. A tabela 3.10 resume as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos dispositivos 8a-10a.

Tabela 3.10: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 8a -10a.

	Dispositivo 8a	Dispositivo 9a	Dispositivo 10a
V_{on} (V)	3,71	3,44	3,22
$L_{m\acute{a}x}$ ($cd\ m^{-2}$)	728,80	235,20	118,90
$\eta_{Lm\acute{a}x}$ ($cd\ A^{-1}$)	0,36	0,07	0,09
$\eta_{Pm\acute{a}x}$ ($lm\ W^{-1}$)	0,14	0,05	0,08
$\eta_{EQEm\acute{a}x}$ (%)	0,16	0,05	0,04

A figura 3.20 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 8a-5a em diferentes voltagens.

Figura 3.20: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 8a, b) 9a e c) 10a.



O perfil de eletroluminescência do dispositivo 8a exibe apenas a larga banda referente ao C4 para todos os potenciais. No espectro do dispositivo 9a é possível ver a emissão proeminente do C4 e uma pequena banda na região do azul referente ao PFNBr. Esta banda é significativa na eletroluminescência do dispositivo 10a, de modo que afeta drasticamente a sua pureza de cor. O aumento da concentração de

C4 alterou significativamente as propriedades de eletroluminescência do dispositivo. Provavelmente, estas mudanças estão associadas a alterações nos processos de injeção ou transporte de portadores de carga na EML.

Esta é a etapa final do processo de otimização dos dispositivos empregando C4. O dispositivo 8a apresentou o melhor desempenho, de modo que na próxima etapa a sua arquitetura será utilizada para empregar os demais emissores da série a fim de avaliá-los e compará-los.

Parte IV: Dispositivos com C1-C6 na estrutura ITO/ PEDOT:PSS/ Poly-TPD/ TcTA:OXD-7: CX(7:3:0,5)/ PFNBr:TEAB/ Al

Nesta fase do trabalho, a estrutura do dispositivo 8a foi utilizada para construir dispositivos com os demais emissores da série de complexos de Cu(I). Foram mantidas as espessuras, proporção de 7:3 de TcTA:OXD-7 e concentração de 5% de emissor. A figura 3.21 ilustra a estrutura dos dispositivos com a espessura de cada camada, o diagrama de energia e os níveis de estado tripleto mais baixo (T1). Foram construídos os seguintes dispositivos empregando os diferentes materiais emissores:

Dispositivo 11a: C1

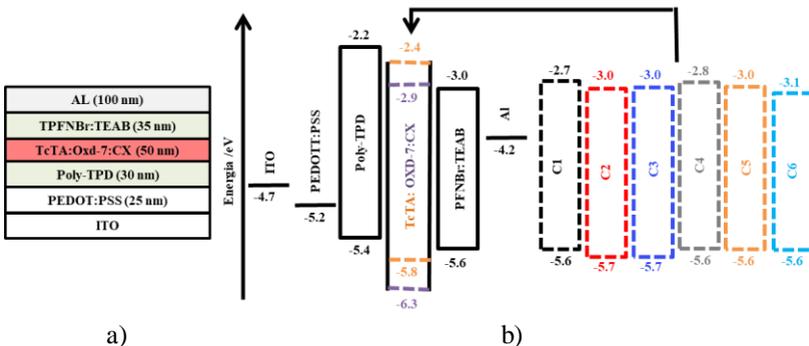
Dispositivo 12a: C2

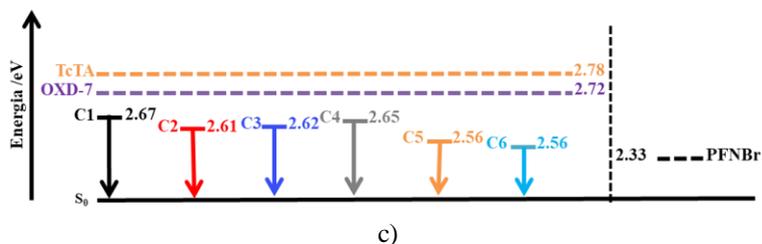
Dispositivo 13a: C3

Dispositivo 14a: C5

Dispositivo 15a: C6

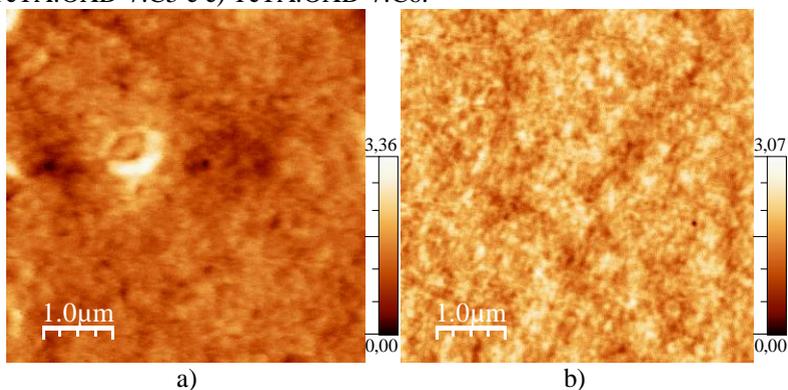
Figura 3.21: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 8a, 11a-15a.





A EML dos dispositivos foi depositada a partir de soluções contendo 4,90 mg de TcTA, 2,10 mg de OXD-7 (3:7) e 0,35 mg (5%) de C1-C6, respectivamente, em butanona. Os filmes com 50 nm de espessura apresentam baixos valores de rugosidade RMS (tabela 3.11) e uma morfologia similar (figura 3.22), o que pode ser atribuído à boa solubilidade dos emissores e excelentes propriedades de formação de filme do sistema cohostpedeiro escolhido.

Figura 3.22: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:C1, b) TcTA:OXD-7:C2, c) TcTA:OXD-7:C3, d) TcTA:OXD-7:C5 e e) TcTA:OXD-7:C6.



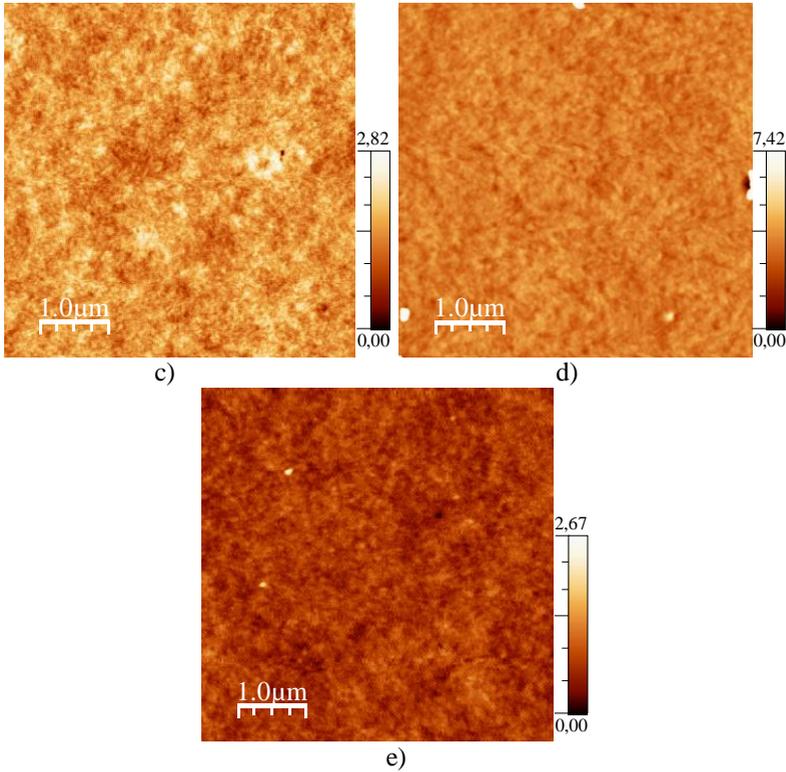
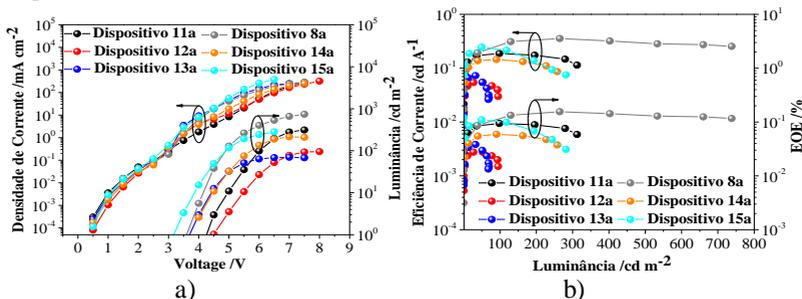


Tabela 3.11 Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes da EML contendo os complexos C1-C6.

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:C1	0,27
TcTA:OXD-7:C2	0,21
TcTA:OXD-7:C3	0,33
TcTA:OXD-7:C5	0,44
TcTA:OXD-7:C6	0,25

A figura 3.23 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a, 11a - 15a. Os dados do dispositivo 8a, contendo o C4, foram incluídos para fins de comparação.

Figura 3.23: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 8a, 11a-15a.



O *turn-on* foi próximo para todos os dispositivos, em torno de 4 V. Os respectivos valores de luminância para os dispositivos 8a e 11a-15a foram 728,80, 312,30, 95,80, 70,30, 250,90 e 281,60 cd m⁻². Além do maior valor de luminância, o dispositivo 8a apresentou o melhor desempenho, com eficiência de corrente de 0,36 cd A⁻¹ e 0,16% de EQE. O desempenho superior pode ser atribuído ao elevado rendimento quântico do C4. Além disso, o seu nível de tripleto mais alto facilita a transferência de éxcitons a partir dos hospedeiros. Esta perspectiva também permite compreender os resultados do dispositivo 11a, contendo C1, que mostrou valores 0,19 cd A⁻¹ de eficiência de corrente e 0,09% de EQE. Respetivos valores de 0,25 cd A⁻¹ e 0,13% foram registrados para o dispositivo 15a, que surpreendeu ao exibir o segundo melhor desempenho da série. O rendimento quântico e o nível de energia tripleto do C6 são relativamente baixos, de modo que o seu bom desempenho pode ser atribuído ao reduzido tempo de vida no estado excitado e pequena diferença de energia entre o singleto e tripleto. Um tempo de vida reduzido facilita o decaimento radiativo dos éxcitons, enquanto a barreira reduzida facilita o RISC. Os valores de eficiência de corrente de 0,14 cd A⁻¹ e EQE de 0,06% do dispositivo 15a empregando o C5 também podem ser compreendidos neste horizonte. Os dispositivos baseados em compostos coordenados ao ligante auxiliar POP mostraram um desempenho mais estável e superior em relação aos que contêm o PPh₃, o que é possivelmente consequência da rigidez molecular mais acentuada. Uma tendência de redução do desempenho dos dispositivos também pode ser observada nos dispositivos cujos emissores contêm átomos pesados. Nesta esteira, os dispositivos cujos emissores contêm átomos pesados, exibiram desempenho inferior, com

valores de 0,05 e 0,07 cd A^{-1} eficiência de corrente, 0,03 e 0,03 % de EQE, respectivamente.

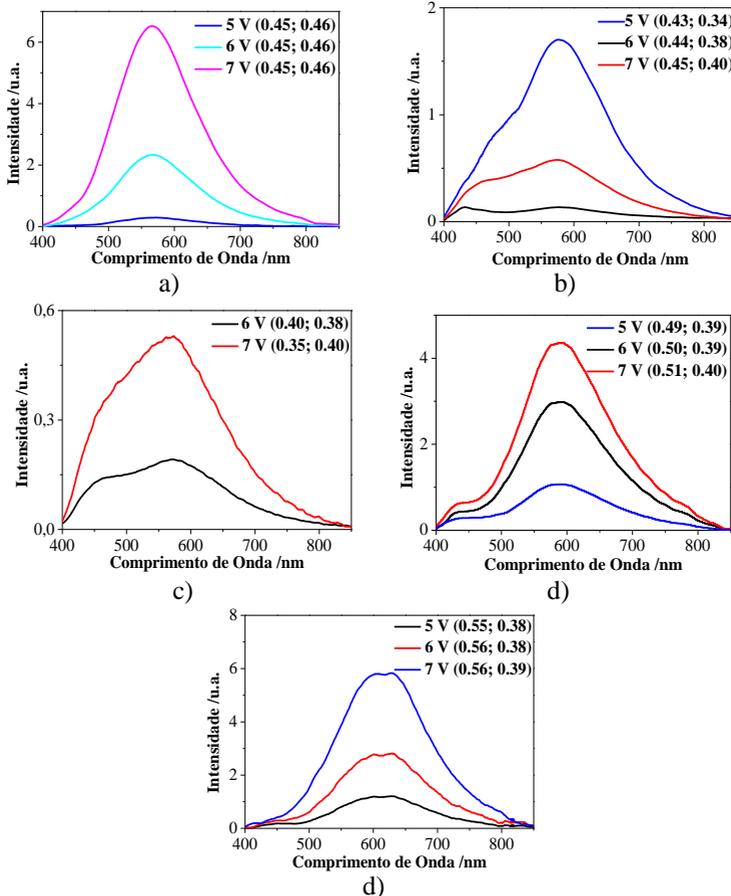
O rendimento quântico dos complexos de Cu(I) dispersos nos materiais hospedeiros foi estimado em 0,121, 0,474, 0,082, 0,142, 0,071 e 0,082 para o C1-C6, respectivamente. Estes resultados são muito próximos dos estimados para os compostos dispersos em PMMA e o pequeno aumento decorre provavelmente da mudança de conformação na presença dos hospedeiros. Assim, os compostos não sofreram qualquer mudança drástica de geometria que favorecesse ou prejudicasse processos radiativos de modo a impactar no desempenho dos dispositivos. A tabela 3.12 resume as propriedades elétricas, fotométricas e os valores de eficiências dos dispositivos 8a, 11a-15a.

Tabela 3.12: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 8a, 11a -15a.

	Dispositivo 11a	Dispositivo 12a	Dispositivo 13a
V_{on} (V)	4,31	4,53	3,74
$L_{\text{máx}}$ (cd m^{-2})	312,30	95,80	70,30
$\eta_{L\text{máx}}$ (cd A^{-1})	0,19	0,05	0,07
$\eta_{P\text{máx}}$ (lm W^{-1})	0,11	0,02	0,03
$\eta_{EQE\text{máx}}$ (%)	0,09	0,03	0,03
	Dispositivo 8a	Dispositivo 14a	Dispositivo 15a
V_{on} (V)	3,71	3,74	3,21
$L_{\text{máx}}$ (cd m^{-2})	728,80	250,90	281,60
$\eta_{L\text{máx}}$ (cd A^{-1})	0,36	0,14	0,25
$\eta_{P\text{máx}}$ (lm W^{-1})	0,14	0,05	0,11
$\eta_{EQE\text{máx}}$ (%)	0,16	0,06	0,13

A figura 3.24 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 11a-15a em diferentes voltagens.

Figura 3.24: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 11a, b) 12a, c) 13a, d) 14a e e) 15a.

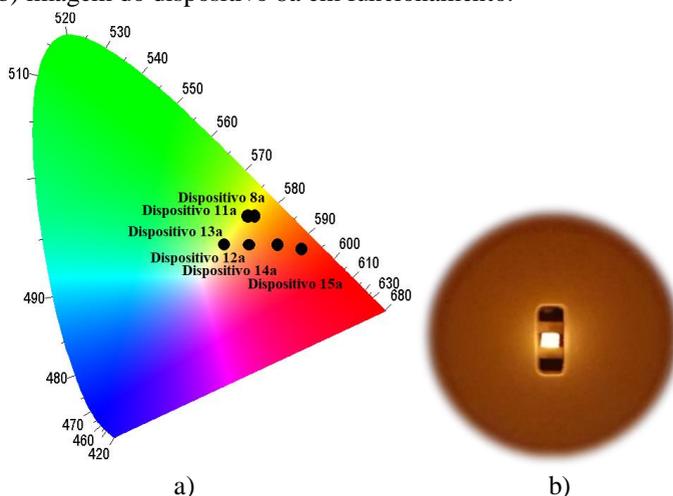


A eletroluminescência do dispositivo 11a exibe apenas uma larga banda em torno de 550 nm, que corresponde à emissão do C1. No perfil dos dispositivos 12a e 13a é possível ver picos de emissão do C2 e C3 em 577 e 580 nm, respectivamente. A emissão simultânea do PFNBr na região do azul compromete severamente a pureza e cor destes dispositivos. Apesar de pequenas emissões na região do azul para potenciais mais baixos, os dispositivos 14a e 15a apresentam uma larga banda em torno de 590 e 608 nm correspondentes ao C5 e C6. A figura 3.25 a) mostra as coordenadas CIE dos dispositivos 8a, 11a-15a. A

redução da pureza de cor dos dispositivos 12a e 13a é consequência da emissão simultânea do PFNBr.

O dispositivo 8a mostrou o melhor desempenho entre os dispositivos produzidos. O processo de otimização permitiu um incremento significativo nos valores de luminância e eficiência. Não existem dispositivos totalmente processados via solução baseados em complexos de Cu(I) relatados na literatura para comparação. Entretanto, o desempenho do dispositivo 8a é comparável a dispositivos parcialmente processados por solução recentemente relatados [21]. A figura 3.25 b) mostra o dispositivo 8a em funcionamento.

Figura 3.25: a) Coordenadas CIE no diagrama CIE dos dispositivos 8a, 11a-15a e b) imagem do dispositivo 8a em funcionamento.



3.1.4 Conclusão

Uma nova série de complexos de Cu(I) catiônicos coordenada a ligantes fenantrolinas contendo átomos pesados e fosfinas foi sintetizada no intuito de melhorar a estabilidade e propriedades luminescentes desta classe de compostos. Durante o processo de caracterização, observou-se que geometria molecular é mais importante para o aumento do rendimento quântico que o efeito de átomos pesados no ligante orgânico destes materiais. Além disso, uma tendência de redução no tempo de vida a partir da coordenação de átomos pesados foi percebida. As medidas de TGA indicaram que estes compostos são

estáveis em temperatura ambiente e degradam apenas em temperaturas acima de 130 °C. A espectroscopia UV-Vis em solução e filme permitiu observar as largas bandas de emissão próximas na região do laranja e as bandas de absorção próximas ao visível decorrentes das transições MLCT. A espectroscopia resolvida no tempo permitiu detalhar a dinâmica do estado excitado e identificar o mecanismo TADF. Os dados de rendimento quântico em filme acenam para o aumento dos valores em consequência do enrijecimento da estrutura pela presença das fosfinas e para sua redução em decorrência de modificações na geometria molecular causadas pela presença de átomos pesados nos ligantes fenantrolina. Os níveis de HOMO e LUMO com valores entre -2,7 e -5,7 eV foram determinados a partir da CV. As propriedades eletroquímicas, fotofísicas e termogravimétricas indicam que os novos materiais são bons candidatos para aplicações em dispositivos eletro-ópticos.

A investigação do comportamento da nova série de complexos de Cu(I) em dispositivos processados totalmente por solução foi iniciada empregando o C4 como material emissor. O processo de otimização foi desenvolvido em 3 etapas com modificações convenientes na estrutura e materiais utilizados. Ao final do processo, os demais compostos da série foram empregados na estrutura otimizada para avaliação e comparação. A primeira etapa procurou avaliar a influência dos diferentes materiais transportadores de elétrons na estrutura ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ poly-TPD(30 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ ETL(35 nm)/ Al previamente desenhada. O dispositivo empregando o PFNBr:TEAB na ETL demonstrou desempenho superior. Em seguida, a proporção de materiais hospedeiros transportadores de buracos e elétrons 7:3 de TcTA:OXD-7 mostrou o melhor desempenho por conta do balanço de portadores de carga. Finalmente, a influência do material hospedeiro foi investigada a partir de diferentes concentrações na EML. Elevados valores de luminância e eficiência, comparáveis aos da literatura para sistemas semelhantes, foram obtidos para baixas concentrações de emissor (5%). Nesta etapa, observou-se que o aumento de concentração de emissor acentuou processos de TTA, o que afetou severamente a estabilidade dos dispositivos.

A estrutura otimizada empregando o transportador de elétrons PFNBr:TEAB, 7:3 de TcTA:OXD-7 e 5% de emissor na EML foi utilizada para produzir dispositivos baseados nos demais emissores da série. Apesar da estrutura não ser ideal para todos os emissores, ela permitiu avaliar e comparar o seu desempenho. Em geral, dispositivos empregando complexos com ligante fosfina mais rígido (POP) se

mostraram mais eficientes e estáveis. A mesma tendência se observou para emissores contendo átomos pesados e reduzido tempo de vida, em particular o C6.

Os resultados obtidos nesta seção sugerem que o planejamento de novos complexos de Cu(I) deve ser pautado pela utilização de ligantes que forneçam rigidez à estrutura e reduzam o tempo de vida no estado excitado. Dispositivos mais eficientes podem ser obtidos pelo processamento em ambiente inerte e deposição de camadas (ETL) via evaporação. Além disso, as largas bandas de emissão indicam que os novos compostos são promissores para a construção de dispositivos emissores de luz branca.

3.2 Caracterização e aplicação em OLEDs de complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores

No intuito de melhorar as propriedades luminescentes, em particular obter elevado rendimento quântico em emissões no azul, e estabilidade físico-química de complexos de B(III), uma nova série de moléculas baseadas no ligante HBT e grupos doadores metóxi (OCH_3) e dimetilamino (NCH_3) foi sintetizada a partir de um processo relativamente simples, rápido e de bom rendimento [156]. Após serem purificados pelo processo de recristalização em diclorometano, os compostos foram caracterizados em solução e filme em suas propriedades fotofísicas, térmicas e eletroquímicas em paralelo a estudos teóricos. Por fim, os materiais foram empregados como emissores em OLEDs processados totalmente por solução em condições ambiente.

Os complexos de B(III) foram dispersos em matrizes hospedeiras de moléculas pequenas para a produção dos OLEDs devido as suas dificuldades inerentes de solubilidade, formação de filme e os excelentes resultados relatados a partir desta alternativa. Materiais hospedeiros com níveis de energia adequados, bom transporte de portadores de carga e formação de filmes finos com baixa rugosidade foram empregados. Modificações convenientes foram realizadas sistematicamente na estrutura e compostos empregados a fim de melhorar o desempenho dos OLEDs. Foram explorados diferentes materiais transportadores de elétrons, proporções de matrizes hospedeiras transportadoras de elétrons e buracos, quantidade de material emissor, espessuras da EML e a adição de uma EIL. Este processo conduziu à construção de um dispositivo processado

totalmente por solução baseado em complexos de B(III) que está entre os mais eficientes e com menor *turn-on* já relatados.

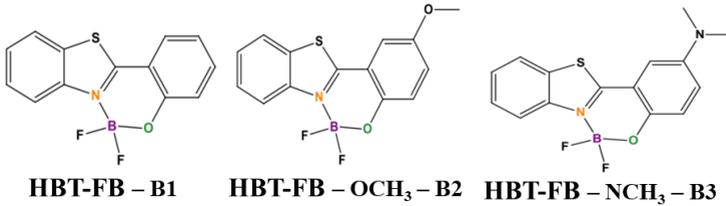
O processo de otimização dos dispositivos empregou apenas o emissor com rendimento quântico mais elevado e disponibilidade de massa. Ao final, OLEDs com mesma arquitetura baseados nos demais complexos da série também foram fabricados para fins de avaliação e comparação.

3.2.1 Complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores

O 2-(benzodiazol-2-il)fenol (HBO) e o HBT são moléculas fluorescentes que apresentam grandes deslocamentos de Stokes para o vermelho e boa estabilidade físico-química [190]. O deslocamento de Stokes acentuado está associado ao processo fotofísico que consiste na emissão a partir de um estado excitado com geometria molecular diferente do fundamental devido à migração de um próton entre ligações de hidrogênio, conhecido como ESIPT (*Excited State Intramolecular Proton Transfer*). No entanto, a coordenação destas moléculas com átomos de boro geralmente inibe este processo, o que leva à diminuição do deslocamento Stokes e, conseqüentemente, a emissões em comprimentos de onda menores, incluindo a faixa do azul. A presença do boro também aumenta a rigidez da molécula, o que favorece o aumento do rendimento quântico de emissão [191]. Nesta perspectiva, complexos de B(III) baseados no HBT contendo grupos doadores foram sintetizados no intuito de investigar os seus efeito na estabilidade físico-química e propriedades luminescentes dos compostos.

A estrutura química da nova série de complexos de B(III) é apresentada na figura 3.26. O complexo B1 contém apenas o boro coordenado ao grupo HBT, enquanto o B2 e B3 contêm também os grupos doadores metóxi (OCH₃) e dimetilamino (NCH₃), respectivamente.

Figura 3.26: Estrutura química dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo os grupos doadores metoxi e dimetilamino.



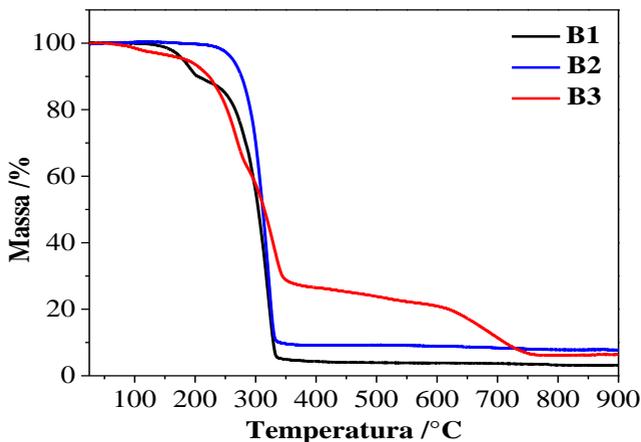
Fonte: adaptado de [156].

O complexo B1 é conhecido na literatura e serviu como referência [61], enquanto os demais são inéditos. Os grupos metóxi e dimetilamino se diferem pela natureza doadora de elétrons, de modo que o segundo tem essa propriedade mais acentuada que o primeiro. A natureza doadora destes grupos altera o momento de dipolo das moléculas, o que se reflete nas propriedades luminescentes, especialmente no aumento do rendimento quântico. Em particular, a adição do grupo metóxi aumentou o rendimento quântico e melhorou a estabilidade térmica do B2, devido ao favorecimento de interações do tipo π -stacking. Para este composto também foi observada a emissão no azul.

3.2.2 Caracterização dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores

A estabilidade térmica dos complexos de B(III) foi determinada pela técnica de TGA descrita na seção 2.2.1. Os resultados são mostrados no termograma abaixo (figura 3.27).

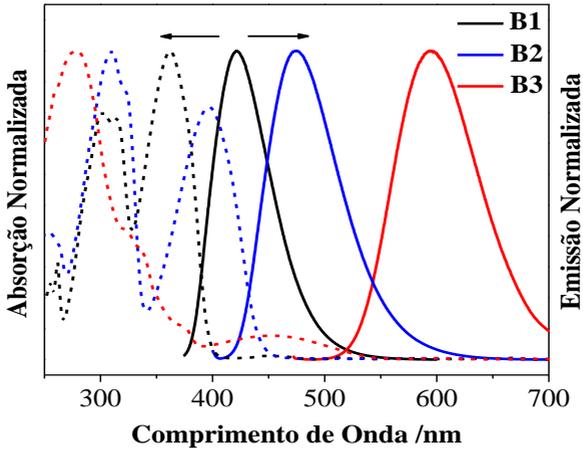
Figura 3.27: Termogramas para os complexos de B(III).



O termograma indica que todos os complexos são estáveis em temperatura ambiente. Observa-se acentuada perda de massa a partir de 171, 254 e 104 °C para o B1- B3, respectivamente. A presença do grupo metóxi aumentou significativamente a estabilidade térmica do B2, enquanto a presença do grupo dimetilamino diminuiu a temperatura de degradação do B3, já que este grupo é mais reativo e tende a oxidar mais facilmente. Ao final do processo, resta entre 3 e 8% da massa inicial sob a forma de resíduos.

As propriedades ópticas e as energias envolvidas nos processos de transição eletrônica dos complexos de B(III) foram investigadas a partir da técnica de espectroscopia UV-Vis, conforme descrito na seção 2.2.2. As análises foram feitas em solução de diclorometano e em filme (10% em PMMA). A figura 3.28 apresenta os espectros de absorção e emissão em solução.

Figura 3.28: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de B(III) em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) em temperatura ambiente.

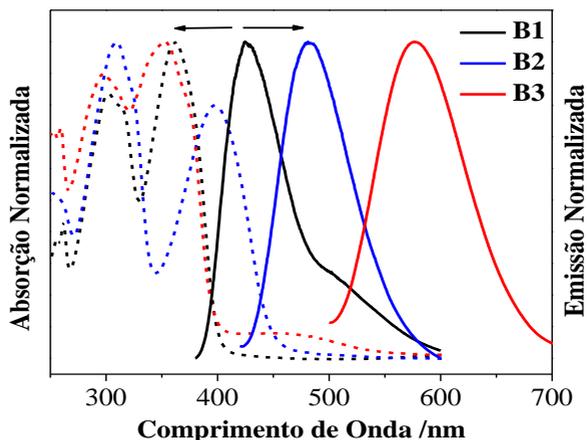


Os espectros de absorção em solução evidenciam bandas intensas e bem definidas com picos em 301, 314 e 362 nm para o B1, 310 e 396 nm para o B2, 280, 336 e 449 nm para o B3 (tabela 3.13). Os picos em 362, 396 e 449 nm estão associados a transições de um orbital π dos anéis do ligante com contribuição dos pares não ligantes do F para um π^* da ligação C=N. O orbital π ligante distribuídos por todo o ligante HBT no caso do B1 e mais centrado na porção fenol do ligante nos outros materiais. Os demais picos estão associados a transições $\pi-\pi^*$ também centradas no ligante. O deslocamento dos picos de absorção em relação ao B1 é consequência da natureza dos grupos doadores [155].

Os espectros de emissão em solução apresentam picos centrados em 421, 475 e 595 nm resultantes da excitação em 362, 396, 449 para o B1-B3, respectivamente. Este perfil de bandas é típico destes materiais e está associado às transições $\pi-\pi^*$. As diferenças entre os picos de emissão decorrem da natureza dos grupos doadores. Os valores de *band gap* óptico (E_{go}) obtidos foram 3,11, 2,82 e 2,27 eV para o B1 - B3, respectivamente (tabela 3.13).

A figura 3.29 mostra os espectros de emissão e absorção medidos em filme.

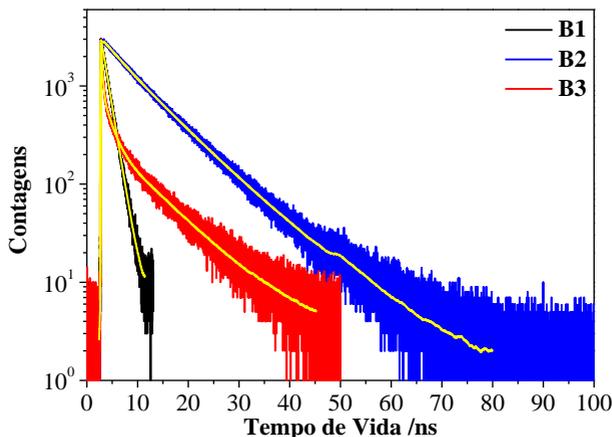
Figura 3.29: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) dos complexos de B(III) em filme (10% em matriz de PMMA) em temperatura ambiente.



Os espectros de absorção em filme evidenciam bandas com máximo em 302, 313 e 363 nm para o B1, 308 e 397 nm para o B2 e 295, 353 e 454 nm para o B3, respectivamente (tabela 3.13). Os perfis de emissão em filme evidenciam picos com máximo em 428, 481 e 576 nm resultantes da excitação em 363, 397 e 454 nm para o B1-B3. Os picos de emissão tiveram seus máximos de intensidade pouco deslocados em relação aos espectros obtidos em solução devido à formação de agregados ou mudanças na geometria molecular devido à interação com o PMMA [24].

Medidas de tempo de vida no estado excitado foram realizadas em solução de diclorometano sob excitação em 401 nm através da técnica de TCSPC descrita na seção 2.2.2. As curvas de decaimento do estado excitado coletadas no comprimento de onda de máxima emissão são mostradas na figura 3.30.

Figura 3.30: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo dos complexos de B(III) em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}) sob excitação em 401 nm, em temperatura ambiente.



As curvas de decaimento do estado excitado dos complexos de B(III) indicam tempos de vida de fluorescência na faixa de nanossegundos. As curvas do B1 e B3 são representadas por uma função monoexponencial, resultando em tempos de vida de 1,4 ns e 15,8 ns, respectivamente, o que é esperado para uma emissão monomérica. A curva do B2 é representada por uma função biexponencial exibindo dois tempos de vida distintos de 9,7 ns e 5,7 ns, cujas contribuições para emissão total são 51,8% e 48,2%, respectivamente. A existência de dois tempos de vida para o B2 indica a existência de duas conformações moleculares. Medidas de tempo de vida em 445 nm e 505 nm (30 nm abaixo e acima do comprimento de onda máximo de emissão) mostraram os mesmos tempos de vida (9,7 ns e 5,7 ns) com contribuições de 27,8% e 72,2% para 445 nm, e 68,6% e 31,4% para 505 nm, confirmando assim a existência dos isômeros, que absorvem em diferentes comprimentos de onda.

As medidas de rendimento quântico de fluorescência foram realizadas em solução e filme, conforme relatado na seção 2.2.2. Os valores de rendimento quântico (ϕ) em solução foram 0,265, 0,887 e 0,452 para o B1- B3, respectivamente (tabela 3.13). As medidas em filmes seguiram o mesmo padrão e foram registrados valores de 0,233, 0,526 e 0,366 para o B1-B3, respectivamente. Os elevados valores de ϕ

do B2 e B3 em comparação com o B1 pode ser atribuído às alterações no momento de dipolo devido à presença dos grupos doadores. A redução do rendimento quântico em filme do B2 e B3 pode estar associada à existência de interações inter-cromóforos fortes do tipo π - π no estado sólido, que favorecem os processos não radiativos.

As propriedades fotofísicas dos complexos de B(III) são dispostas na tabela 3.13.

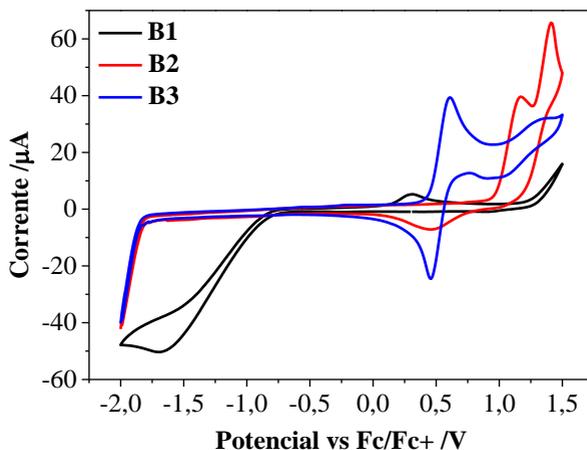
Tabela 3.13: Dados de absorção, emissão, rendimento quântico e tempo de vida em solução de diclorometano ($1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); absorção, emissão e rendimento em filme (10% em matriz de PMMA) dos complexos de B(III).

	Solução					Filme		
	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ	τ^{a} (ns)	E_{go} (eV)	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	Φ
B1	301 314 362	421	0,26	1,4	3,11	363	424	0,26
B2	310 396	475	0,88	8,3	2,82	397	481	0,53
B3	280 336 449	595	0,45	15,8	2,27	454	576	0,37

^a Valor médio do tempo de vida calculado a partir da equação (15).

As propriedades eletroquímicas dos complexos de B(III) foram obtidas pela voltametria cíclica (CV), conforme descrito na seção 2.2.3. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox F_c/F_c^+ ($E_{F_c/F_c^+}=0,4\text{V}$ vs Ag^+/AgCl). Os voltamogramas cíclicos (figura 3.31) foram obtidos em velocidade de 100 mV s^{-1} .

Figura 3.31: Voltamogramas cíclicos dos complexos de B(III) em velocidade de 100 mV s^{-1} em relação ao par redox Fc/Fc^+ . Condições: eletrodo de trabalho – carbono vítreo, eletrodo de Referência - Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar - fio de platina; em diclorometano, em temperatura ambiente.



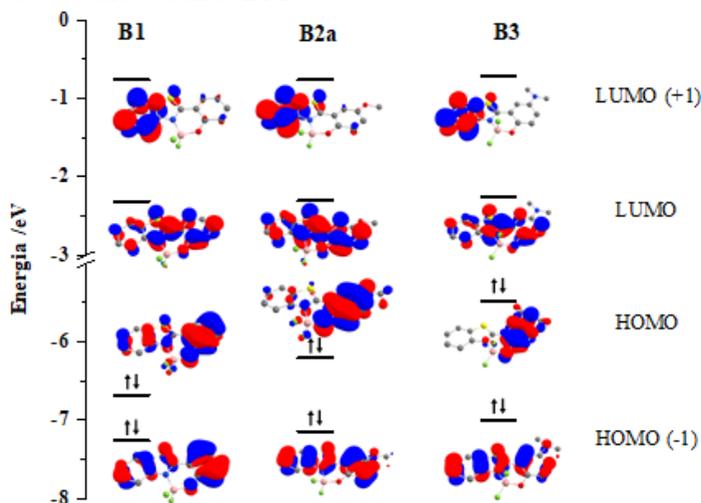
No voltamograma é possível observar os processos de oxidação e redução, que ocorrem no potencial positivo e negativo, respectivamente. O processo de redução é observado apenas para o B1. Os demais materiais exibem apenas processos de oxidação. Os valores dos potenciais permitem calcular os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) para o primeiro processo de oxidação (E_{ox}) e redução (E_{red}). A partir deles, pode-se estimar o valor da energia para o HOMO e LUMO, conforme seção 2.2.3. Para materiais que apresentam apenas processos de oxidação ou de redução, o HOMO ou o LUMO foi calculado a partir do valor do *band gap* óptico (E_{go}). Os dados eletroquímicos obtidos estão dispostos na tabela 3.14.

Tabela 3.14: Dados de voltametria cíclica dos complexos de B(III).

	E_{ox} (vs Fc/Fc^+)	E_{red} (vs Fc/Fc^+)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
B1	-	-1,69	-6,22	-3,11
B2	1,16	-	-5,96	-3,14
B3	0,54	-	-5,34	-3,07

Cálculos usando DFT foram realizados a fim de se compreender melhor as propriedades eletrônicas e luminescentes dos complexos de B(III), conforme seção 2.2.4 [156]. A figura 3.32 mostra os orbitais moleculares de fronteira e as suas energias.

Figura 3.32: Orbitais moleculares dos complexos de B(III) obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.



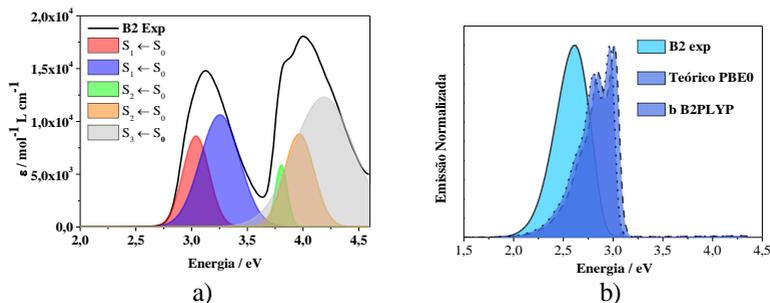
Fonte: adaptado de [156].

Os resultados teóricos corroboram com os experimentais (tabela 3.15) e indicam que o HOMO aumenta em energia de B1 para B3, à medida que o poder de doação do substituinte aumenta. Nos complexos B1-B3, o HOMO tem contribuições importantes da parte fenol dos ligantes, e tem uma pequena contribuição da porção benzotiazol, particularmente para B1 e B2, enquanto que o LUMO para estes complexos é um orbital π^* espalhado em todo o ligante. Além disso, o HOMO (-1) e o LUMO (+1) são bastante semelhantes para estas espécies, sendo um orbital π deslocalizado e um π^* centrados no heterociclo.

A modelagem teórica também permitiu descrever as transições eletrônicas e reproduzir os espectros de absorção e emissão, que se mostraram coerentes com os dados experimentais. Em especial, a simulação da cor de emissão evidencia a boa correspondência com a cor experimental observada, de modo que esta abordagem teórica de

emissão se mostra uma ferramenta poderosa para o design de novas moléculas emissoras. A figura 3.33 apresenta as transições eletrônicas teóricas juntamente espectro de absorção experimental e os espectros de emissão calculados a partir de diferentes funcionais comparados aos dados de emissão experimental para o B2.

Figura 3.33: a) Espectro de absorção e transições eletrônicas obtidas a partir de estudos teóricos usando DFT; e b) espectro de emissão experimental em solução de diclorometano ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e espectro de emissão obtido a partir de estudos teóricos usando DFT para diferentes funcionais.



Fonte: adaptado de [156].

3.2.3 Aplicação dos complexos de B(III) baseados no ligante HBT contendo grupos doadores em OLEDs

Dispositivos empregando o B2 como emissor foram produzidos de acordo com a seção 2.3. As propriedades fotométricas e eficiências foram melhoradas em 5 etapas, a partir de variações na estrutura e materiais utilizados. Ao final do trabalho, com a estrutura otimizada, também foram construídos dispositivos baseados no B1 e B3 para avaliação e comparação. Na primeira parte, diferentes materiais foram empregados na ETL.

Parte I: Variação da ETL na estrutura ITO/ PEDOT:PSS/ TcTA:OXD7:B2/ PFNBr:TEAB/ Al

A figura 3.34 ilustra a estrutura do primeiro conjunto de dispositivos com a espessura de cada camada e o diagrama de energia. Os materiais hospedeiros foram escolhidos de modo a confinar o éxciton no emissor, que tem o nível singleto com menor energia. Além disso, os hospedeiros emitem na região de absorção do emissor, o que é

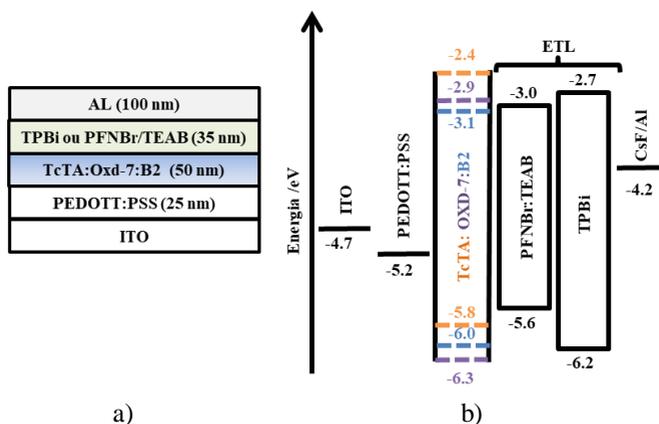
conveniente para a transferência de energia. Foram construídas três arquiteturas de dispositivo distintas com diferentes materiais na ETL:

Dispositivo 1: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ Al

Dispositivo 2: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ TPBi(35 nm)/ Al

Dispositivo 3: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ Al

Figura 3.34: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 1-3.



Arquiteturas OLED sem ETL ou empregando os transportadores de elétrons TPBi ou PFNBr:TEAB permitem avaliar o desempenho do dispositivo com injeções de elétrons diferentes na EML, conforme aclarado anteriormente. O TPBi e PFNBr:TEAB, assim como o PEDOT:PSS, foram depositadas conforme a seção 2.3.2.1. As imagens de AFM e os valores de rugosidade podem ser vistos na figura 3.12 e tabela 3.4.

A EML foi depositada a partir de uma solução contendo 4,5 mg de TcTA, 4,5 mg de OXD-7 e 0,36 mg de B2 (4% em relação aos materiais hospedeiros) em 1 ml de tricloroetileno. Após ser agitada no ultrassom por 30 min, a solução foi depositada em 500 rpm/2 s seguida de 1500 rpm/30s para formação de filme. Por fim, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em 60 °C durante 10 min para evaporação do solvente. Estes parâmetros, procedimentos de deposição de filmes e evaporação de solvente foram utilizados para a deposição da

EML dos demais dispositivos nesta seção. O processo de deposição da EML resultou em filmes uniformes (figura 3.35) com rugosidade RMS em torno de 0,26 nm (tabela 3.15) e espessura em torno de 50 nm. A baixa rugosidade dos filmes é proporcionada pela mistura dos materiais hospedeiros, conforme pontuado. Optou-se por uma EML relativamente espessa nesta etapa do trabalho para evitar problemas de curto-circuito.

Figura 3.35: Imagem de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2 (4%).

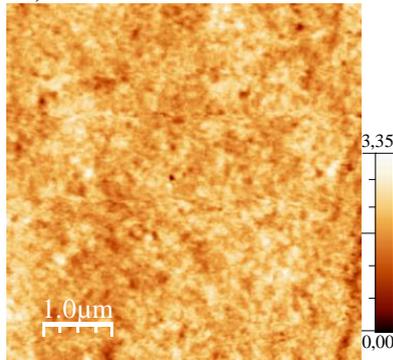
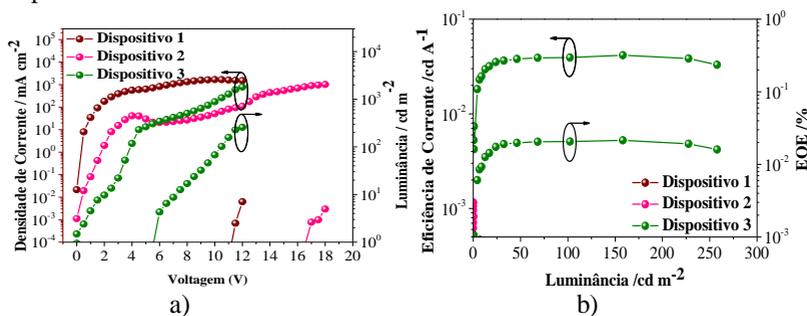


Tabela 3.15: Valor de rugosidade (RMS) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2(4%).

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:B2(4%)	0,26

A figura 3.36 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1-3.

Figura 3.36: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 1-3.



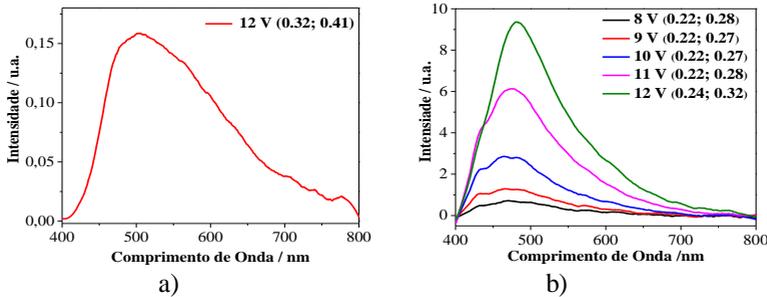
Nas curvas de densidade de corrente se percebe que o dispositivo 1 apresentou os maiores valores de corrente, o que pode ser consequência da sua menor espessura em relação aos demais. O potencial de *turn-on* é 11,22, 16,67 e 5,57 V para o dispositivo 1-3, respectivamente. A luminância máxima para os respectivos dispositivos é de 7,06, 4,95 e 257,80 cd m². Na esteira dos comentários na seção anterior, o elevado potencial de *turn-on do* dispositivo 1 pode estar associado à elevada barreira para injeção de portadores de carga, especialmente a partir do cátodo, e baixa luminância ao desbalanceamento de portadores de carga na EML ou perdas com ressonâncias plasmônicas [192]. A elevada barreira para a injeção de elétrons também é responsável pelo elevado *turn-on* do dispositivo 2, enquanto a baixa luminância pode estar ligada ao excesso de buracos na EML. O dispositivo 3 apresentou o menor *turn-on* e a maior luminância. Ele também apresentou valores significativos de eficiência de corrente e EQE de 0,04 cd A⁻¹ e 0,02%, cujo perfil indica boa estabilidade. Estes resultados decorrem do processo particular de injeção e transporte de elétrons do PFNBr:TEAB, que resultou no balanço de portadores de cargas melhor que os demais. A tabela 3.16 resume as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos dispositivos 1-3.

Tabela 3.16: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 1-3.

	Dispositivo 1	Dispositivo 2	Dispositivo 3
V_{on} (V)	11,22	16,67	5,57
$L_{m\acute{a}x}$ ($cd\ m^{-2}$)	7,06	4,95	257,80
$\eta_{Lm\acute{a}x}$ ($cd\ A^{-1}$)	-	-	0,04
$\eta_{Pm\acute{a}x}$ ($lm\ W^{-1}$)	-	-	0,01
$\eta_{EQEm\acute{a}x}$ (%)	-	-	0,02

A figura 3.37 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 1 e 3 em diferentes voltagens. A emissão do dispositivo 2 foi baixa e não foi registrada pelo equipamento de medida.

Figura 3.37: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 1 e b) 2.



Um pico de emissão pode ser observada para os dois dispositivos. A emissão do dispositivo 1 está centrada em 506 nm quando se aplica 12 V de potencial. O dispositivo 3 desloca sua emissão para comprimentos de onda maiores à medida que o potencial aumenta, com picos em 468 nm em 8 V e 482 nm em 12 V. Esse deslocamento na emissão é consequência da emissão do PFNBr, cujo pico de emissão em 435 nm pode ser observado no perfil das curvas para potenciais baixos. Conforme observado anteriormente, o nível de HOMO e o processo peculiar de injeção de portadores de carga do PFNBr levam a recombinações na ETL. Além disso, o seu nível de energia singleto é menor que o dos materiais hospedeiros, o que permite transferências de éxcitons. Entretanto, pode-se perceber que, ao passo que o potencial aumenta, a recombinação passa a ocorrer na EML, com emissão do B2. O perfil de eletroluminescência do dispositivo 3 em potenciais mais

elevados é consonante ao de fotoluminescência do B2, o que também se observa no caso do dispositivo 1.

Facilmente se percebe que o dispositivo 3 apresenta um desempenho superior aos demais. Assim, na próxima etapa a sua estrutura foi mantida enquanto se variou a concentração dos materiais hospedeiros transportadores de buraco e elétrons na EML.

Parte II: Variação da Concentração de Hospedeiro na Estrutura ITO/PEDOT:PSS/ TcTA:OXD-7:B2/ PFNBr:TEAB/Al

Nesta etapa, a concentração em massa dos materiais hospedeiros transportadores de buracos e elétrons TcTA:OXD-7 da EML foi variada nas proporções de 7:3 e 3:7 na arquitetura ITO/PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ Al:

Dispositivo 4: TcTA:OXD-7(7:3):B2

Dispositivo 5: TcTA:OXD-7(3:7):B2

A variação da concentração dos hospedeiros permite modular a quantidade de portadores de carga na EML. Assim, esta variação foi feita com objetivo de balancear os portadores de carga.

A EML do dispositivo 4 foi depositada a partir de uma solução contendo 6,3 mg de TcTA, 2,7 mg de OXD-7 e 0,36 mg de B2 (4% em relação aos materiais hospedeiros) em 1 ml de tricloroetileno. A EML do dispositivo 5 foi depositada a partir de uma solução contendo 2,7 mg de TcTA, 6,3 mg de OXD-7 e 0,36 mg de B2 (4% em relação aos materiais hospedeiros) em 1 ml tricloroetileno. O processo de deposição resultou em filmes uniformes (figura 3.38) com rugosidade RMS em torno de 0,23 nm e 0,27 nm (tabela 3.17) para os dispositivos 4 e 5, respectivamente. A espessura permaneceu em 50 nm.

Figura 3.38: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B2 com proporções de a) 7:3e b) 3:7 de TcTA:OXD-7.

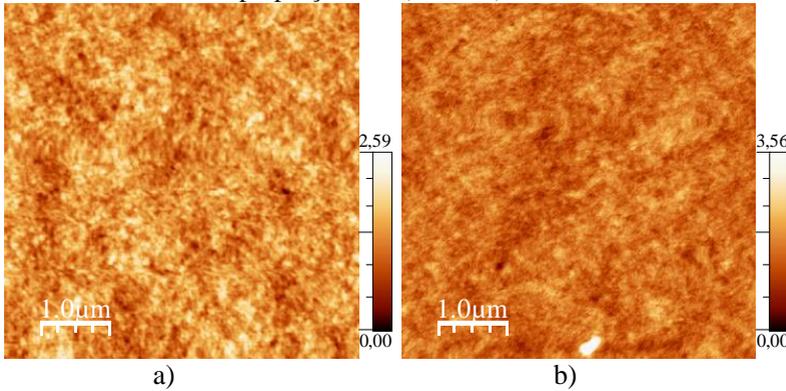
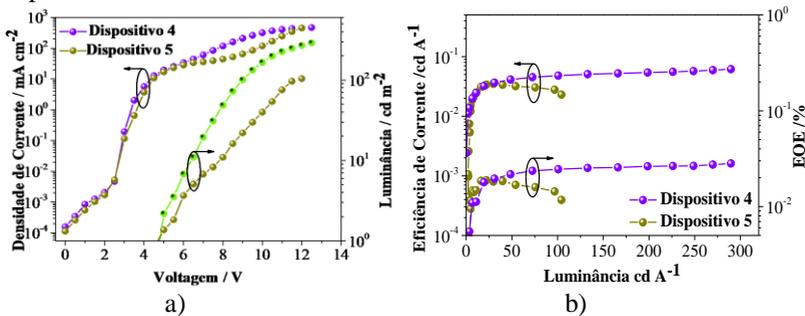


Tabela 3.17: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B4 com proporções de 7:3 e 3:7 de TcTA:OXD-7.

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:B2 (7:3)	0,23
TcTA:OXD-7:B2 (3:7)	0,27

A figura 3.39 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4 e 5.

Figura 3.39: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 4 e 5.



O *turn-on* e luminância do dispositivo 4 são 4,74 V e 289,60 cd m^{-2} , enquanto para o dispositivo 5, estes valores são 4,76 V e 104,20 cd m^{-2} .

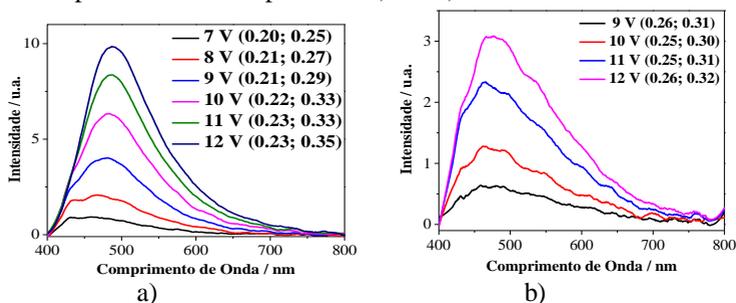
cd m^{-2} , respectivamente. O dispositivo 4 apresentou os maiores valores de eficiência de corrente e EQE, com máximos em $0,06 \text{ cd A}^{-1}$ e $0,03 \%$, numa curva que cresceu suavemente com aumento da luminância/corrente. Por outro lado, o dispositivo 5 teve seu máximo de eficiência de corrente e EQE em $0,03 \text{ cd A}^{-1}$ e $0,03\%$, numa curva que não foi estável ao aumento da luminância/corrente. Os valores de eficiência, incluindo aqueles do dispositivo 3, indicam que o desempenho do dispositivo melhora com o aumento da proporção de TcTA na EML. O desempenho superior do dispositivo 4 está associado ao balanço de carga proporcionado pela concentração de 7:3 de TcTA:OXD-7. Ainda, a maior quantidade de TcTa provavelmente favorece a transferência de éxcitons para o emissor. Um resultado similar foi observado na seção anterior. A tabela 3.18 resume as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências dos dispositivos 4 e 5.

Tabela 3.18: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 4 e 5.

	Dispositivo 4	Dispositivo 5
V_{on} (V)	4,74	4,76
$L_{\text{máx}}$ (cd m^{-2})	289,60	104,20
$\eta_{L\text{máx}}$ (cd A^{-1})	0,06	0,03
$\eta_{P\text{máx}}$ (lm W^{-1})	0,03	0,01
$\eta_{EQE\text{máx}}$ (%)	0,03	0,02

A figura 3.40 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 4 e 5 em diferentes voltagens.

Figura 3.40: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 4 e b) 5.



Uma larga banda de emissão pode ser observada para os dois dispositivos. O dispositivo 4 desloca significativamente sua emissão à medida que o potencial varia, com picos em 458 nm em 7 V e 478 nm em 12 V. O Dispositivo 5 não tem o seu pico de eletroluminescência significativamente deslocado. Ele permanece no azul com máximo em torno de 465 nm para os potenciais de 9 a 12 V. Em ambos os espectros se pode perceber o pico de emissão do PFNBr (435 nm) para vários potenciais. Entretanto, ele desaparece no perfil do dispositivo 4 para potencias mais altos, quando a recombinação passa a acontecer majoritariamente na EML.

O dispositivo 4 apresentou o melhor desempenho até agora. Na próxima etapa a sua estrutura e concentração de hospedeiros de 7:3 de TcTA:OXD-7 serão mantidas enquanto se varia a quantidade de material emissor B2 na EML.

Parte III: Variação da concentração de B2 na estrutura ITO/PEDOT:PSS/TcTA:OXD-7(7:3):B2/PFNBr:TEAB/Al

Nesta etapa, a concentração em massa do material emissor na EML foi variada na estrutura ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/Al:

Dispositivo 6: TcTA:OXD-7:B2(0,5%)

Dispositivo 7: TcTA:OXD-7:B2(1%)

Dispositivo 8: TcTA:OXD-7:B2(2%)

As influências do material emissor podem ser avaliadas a partir da variação da concentração na EML. Uma variação da concentração, mesmo que pequena, pode interferir em processos de injeção e transporte de carga ou processos de emissão radiativa.

A EML foi depositada a partir de soluções com 2,7 mg de TcTA, 6,3 mg de OXD-7 e 0,045 (0,5%), 0,09(1%) e 0,18 mg (2%) de B2 para os dispositivos 6-8, respectivamente. O limite de dissolução do B2 foi de 0,36 mg (4%). Assim, não foram utilizadas concentrações maiores. Filmes uniformes (figura 3.41) com rugosidade RMS em torno de 0,22, 0,24 e 0,22 nm (tabela 3.19) foram obtidos para os dispositivos 6-8, respectivamente. Os filmes são similares às demais EMLs processadas até aqui, o que indica que a variação de concentração de B2 não provocou modificações morfológicas significativas. A espessura permaneceu em 50 nm.

Figura 3.41: Imagens de AFM ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:B2(0,5%), b) TcTA:OXD-7:B2(1%) e a) TcTA:OXD-7:B2(2%).

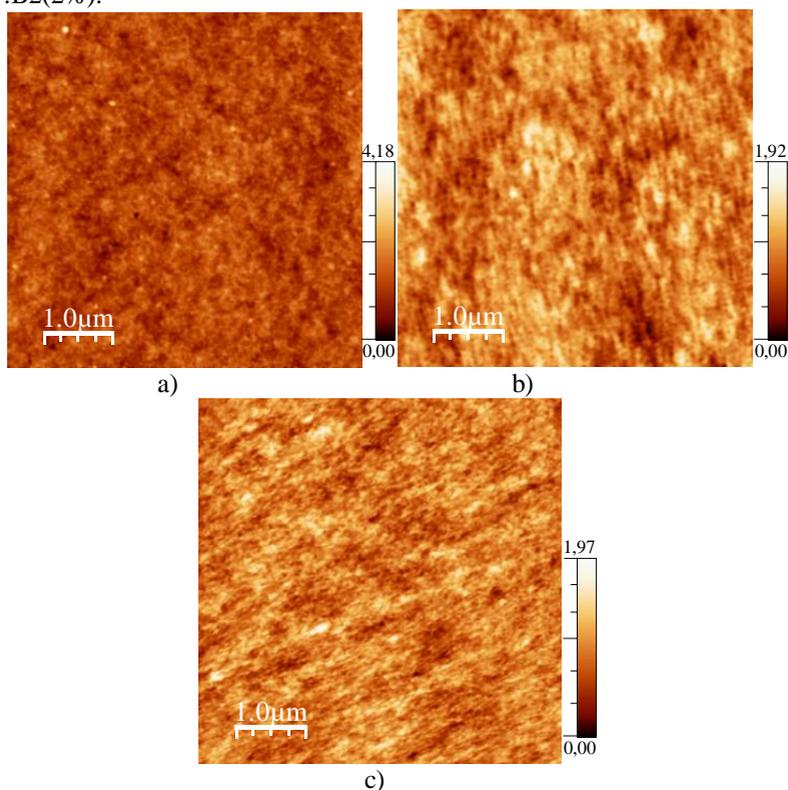
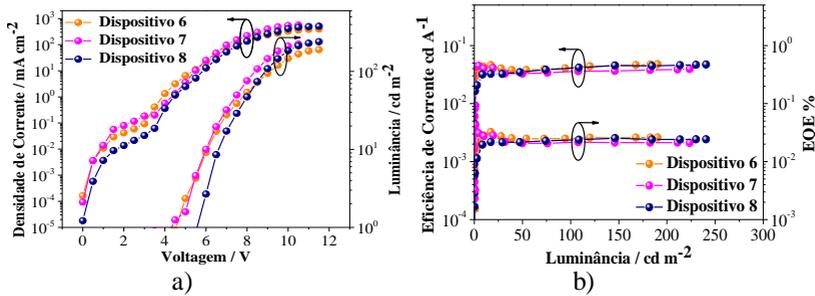


Tabela 3.19: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de TcTA:OXD-7:B2(0,5%), TcTA:OXD-7:B2(1%) e TcTA:OXD-7:B2(2%).

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:B2(0,5%)	0,22
TcTA:OXD-7:B2(1%)	0,24
TcTA:OXD-7:B2(2%)	0,22

A figura 3.42 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 6-8.

Figura 3.42: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente em função da luminância dos dispositivos 6-8.



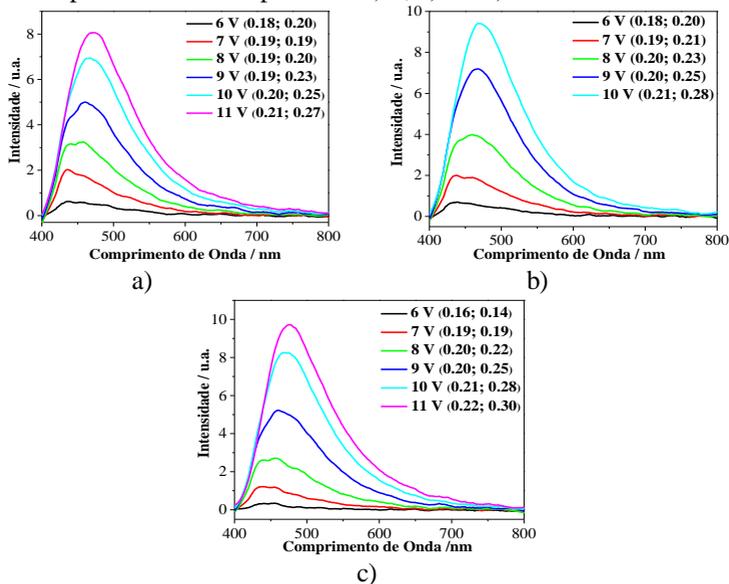
O *turn-on* foi de 4,59, 4,35 e 5,66 V para o dispositivo 6-8, respectivamente. Os valores de luminância para estes dispositivos foram 190,00, 223,60 e 240,00 cd m⁻². Todos os dispositivos apresentaram um perfil estável da eficiência de corrente e EQE ao aumento da luminância/corrente com valores máximos em torno de 0,05 cd A⁻¹ e 0,03%. O aumento da concentração implicou no aumento da luminância, o que indica que acréscimos na concentração não afetaram o desempenho do dispositivo via diminuição de mobilidade ou processos de supressão da emissão como aniquilação singleto-singleto ou autoabsorção. Os dados de luminância e eficiência do dispositivo 4, cuja concentração de B2 é de 4%, foram superiores aos desta etapa. Isso confirma a observação de que o desempenho do dispositivo melhora para concentrações maiores de B2. Este resultado pode ser compreendido considerando, que quanto maior é a concentração de material emissor, maior é a probabilidade de transferência de éxcitons a partir dos hospedeiros. A tabela 3.20 resume as propriedades elétricas, fotométricas e os valores de eficiências dos dispositivos 6-8.

Tabela 3.20: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 6-8.

	Dispositivo 6	Dispositivo 7	Dispositivo 8
V_{on} (V)	4,59	4,35	5,56
$L_{máx}$ (cd m ⁻²)	190,30	223,60	240,00
$\eta_{Lmáx}$ (cd A ⁻¹)	0,05	0,05	0,05
$\eta_{Pmáx}$ (lm W ⁻¹)	0,02	0,03	0,01
$\eta_{EQEmáx}$ (%)	0,03	0,03	0,02

A figura 3.43 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 6- 8 em diferentes voltagens.

Figura 3.43: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 6, b) 7 e c) 8.



As largas bandas de emissão foram deslocadas com o aumento do potencial elétrico nos 3 dispositivos. Em todos os dispositivos, o pico de eletroluminescência referente ao PFNBr está em torno de 435 nm para os potenciais mais baixos e 480 nm do B2 em potencias mais altos. Conforme já elucidado, este efeito decorre da emissão do PFNBr, especialmente para potenciais mais baixos.

Nesta seção, observou-se que o desempenho do dispositivo melhora com o aumento da concentração de emissor na EML. Portanto, o dispositivo 4 construído na parte 2 do trabalho de otimização, apresenta o melhor desempenho até agora. Na próxima etapa, a espessura da EML do dispositivo 4 será reduzida, mantendo-se o restante da arquitetura e as concentrações de hospedeiros e material emissor sem modificações.

Parte IV: Variação da espessura da EML na estrutura ITO/PEDOT:PSS/TcTA:OXD-7:B2(7:3:0,4)/PFNBr:TEAB/Al

Nesta etapa do trabalho, a espessura da EML do dispositivo 4 foi reduzida, enquanto os demais parâmetros foram mantidos:

Dispositivo 9: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(25 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ Al

A espessura da EML foi reduzida de 50 nm para 25 nm no intuito de facilitar o processo de recombinação de portadores de carga e sua transferência para as moléculas emissoras através da redução de regiões de armadilhamento. Além disso, espera-se que o potencial de *turn-on* diminua com o aumento do campo elétrico no interior da EML.

A EML dos dispositivos foi depositada a partir de uma solução contendo 1,5 mg de TcTA e 3,5 mg de OXD-7 (7:3) e 0,2 mg (4%) de B2. A morfologia do filme da EML de 25 nm de espessura (figura 3.44) foi bastante similar à morfologia do filme da EML de 50 nm e apresentou rugosidade RMS em torno de 0,27 nm (tabela 3.21).

Figura 3.44: Imagem de AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) da superfície do filme de TcTA:OXD-7:B2(4%) com 25 nm de espessura.

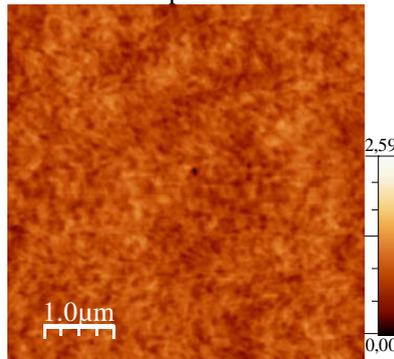
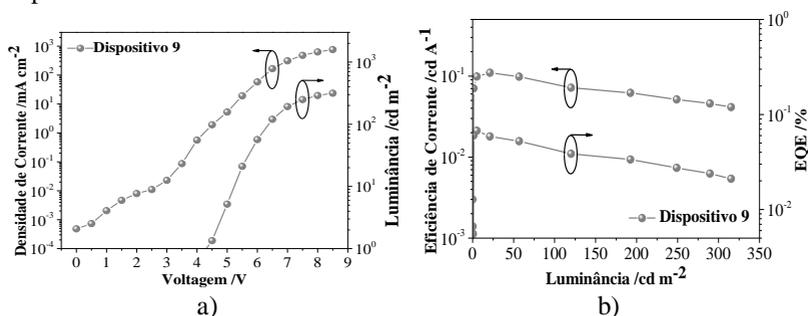


Tabela 3.21: Valor de rugosidade (RMS) da superfície do filme de 25 nm de espessura com B2.

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:B2 (4%)	0,27

A figura 3.45 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância do dispositivo 9.

Figura 3.45: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância do dispositivo 9.



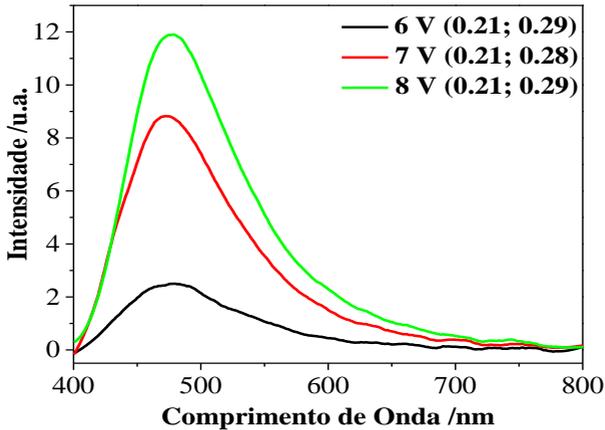
Os valores de *turn-on* e luminância do dispositivo 9 foram 4,22 V e 315,30 cd m^{-2} , enquanto os valores máximos de eficiência de corrente e EQE foram 0,11 cd A^{-1} e 0,07%, respectivamente. A luminância e o desempenho do dispositivo 9 são significativamente maiores em relação ao dispositivo 4. Isto decorre possivelmente da extinção de sítios de armadilhas com a diminuição da espessura de 50 nm para 25 nm, o que facilita a formação do éxciton e sua transferência para o material emissor. O *turn on* foi expressivamente menor devido ao aumento do campo elétrico no interior do dispositivo, o que se evidencia no aumento da densidade de corrente. A tabela 3.22 resume as propriedades elétricas, fotométricas e eficiências do dispositivo 9.

Tabela 3.22: Valor de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE do dispositivo 9.

Dispositivo 9	
V_{on} (V)	4,22
$L_{\text{máx}}$ (cd m^{-2})	315,30
$\eta_{L\text{máx}}$ (cd A^{-1})	0,11
$\eta_{P\text{máx}}$ (lm W^{-1})	0,06
$\eta_{EQE\text{máx}}$ (%)	0,07

A figura 3.46 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE do dispositivo 9 em diferentes voltagens.

Figura 3.46: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais do dispositivo 9.



O perfil de eletroluminescência do dispositivo 9 tem um pico em 478 nm, que não varia com o aumento da tensão. A sua emissão no azul está em consonância com fotoluminescência para todas as tensões aplicadas. Isto indica que o dispositivo apresenta bom funcionamento e que apenas o B2 emite.

Nesta seção, observou-se que o desempenho do dispositivo melhora com uma EML menos espessa. Na próxima etapa, uma camada injetora de elétrons (EIL) será inserida na estrutura do dispositivo 9.

Parte V: Adição de uma camada injetora de elétrons e dispositivos com B1-B3 na estrutura ITO/ PEDOT:PPS/ TcTA:OXD-7:BX (7:3:0,4)/ PFNBr:TEAB/ CsF/Al

A adição de uma EIL é a etapa final da otimização dos dispositivos empregando o B2 como emissor. Como será mostrado, ela proporcionou o melhor desempenho entre todos os dispositivos ao longo do trabalho com a nova série de complexos de B(III). A estrutura OLED otimizada para o B2 foi empregada na produção de dispositivos com o B1 e B3. Apesar de não ser a ideal para os demais materiais, ela permitiu a comparação do desempenho dos três materiais. Por fins metodológicos, os resultados para a adição de uma EIL no dispositivo baseado no B2 e dos dispositivos utilizando o B1 e B3 como emissores serão apresentados nesta parte.

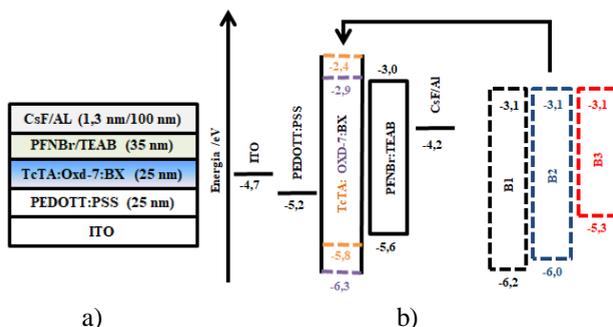
A figura 3.47 ilustra a estrutura dos dispositivos empregando os três materiais emissores com a espessura de cada camada e o diagrama de energia para os dispositivos baseados em B1-B3. Foram construídos três de dispositivo empregando os diferentes materiais emissores:

Dispositivo 10: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B1(25 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ CsF(1,3 nm)/ Al

Dispositivo 11: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(25 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ CsF(1,3 nm)/ Al

Dispositivo 12: ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B3(25 nm)/ PFNBr:TEAB(35 nm)/ CsF(1,3 nm)/ Al

Figura 3.47: Representação da a) estrutura, b) diagrama de energia e c) níveis de estado tripleto mais baixo dos dispositivos 10-12.



Uma camada de CsF foi inserida junto ao cátodo a fim de facilitar a injeção de elétrons. O CsF é uma alternativa interessante para trabalhos em condições ambiente, já que ele é estável, apesar de extremamente higroscópico. Além disso, pequenas variações na espessura da camada não implicam grandes alterações no desempenho do dispositivo, como ocorre com outros injetores, como LiF [193]. Optou-se por uma EIL de 1,3 nm de espessura, um valor comumente empregado na literatura.

A EML dos dispositivos 10 e 12 foi depositada a partir de soluções contendo 1,5 mg de TcTA e 3,5 mg de OXD-7 (3:7) e 0,2 mg (4%) de B1e B3, respectivamente, em tricloroetileno. A morfologia dos filmes da EML de 25 nm de espessura com o B1 e B3 e respectivo valor de rugosidade RMS em torno de 0,32, e 0,62 nm (tabela 3.23) é mostrada na figura 3.48. O filme com B1 apresenta morfologia similar

aos demais filmes de EML processados até aqui. Por outro lado, o filme com B3 se apresenta menos denso, com buracos e aglomerados que elevaram o valor da rugosidade. Este aspecto decorre da dificuldade de solubilidade do B3 em tricloroetileno. A espessura de todos os filmes foi de 25 nm.

Figura 3.48: Imagens de AFM ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) da superfície dos filmes de a) TcTA:OXD-7:B1 e c) TcTA:OXD-7:B3.

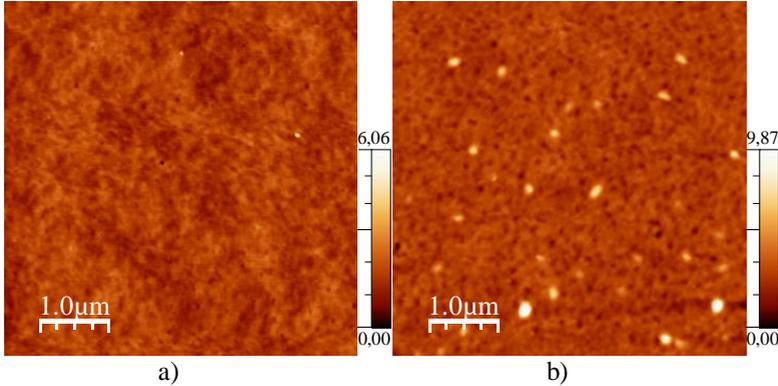
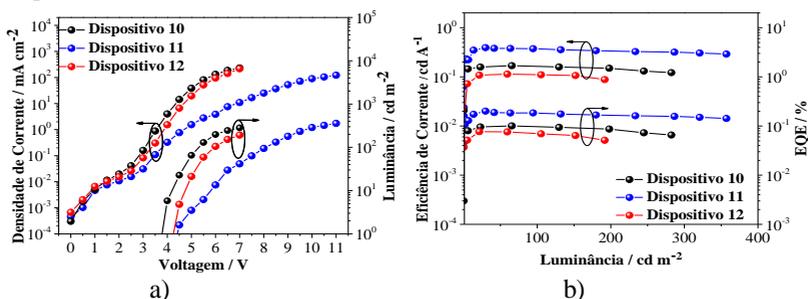


Tabela 3.23: Valores de rugosidade (RMS) da superfície dos filmes de 25 nm de espessura com B1 e B3.

Camada	Rugosidade RMS (nm)
TcTA:OXD-7:B1 (4%)	0,32
TcTA:OXD-7:B3 (4%)	0,62

A figura 3.49 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e da eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 10-12.

Figura 3.49: a) Densidade de corrente e luminância para potenciais positivos e b) eficiência de corrente e EQE em função da luminância dos dispositivos 10-12.



Os valores de *turn-on* foram de 3,78, 4,22 e 4,35 V enquanto os valores de luminância foram 282,30, 357,10 e 191,70 cd m⁻² para os dispositivos 10-12, respectivamente. Os valores máximos de eficiência de corrente e EQE foram de 0,17, 0,39 e 0,11 cd m⁻² e 0,07, 0,20 e 0,10 %, respectivamente. O dispositivo 11 mostrou maior luminância quando comparado ao dispositivo 9 (sem EIL), enquanto sua eficiência foi estável e significativamente mais elevada. O desempenho superior do dispositivo 11 está associado a uma acentuada redução na densidade de corrente. Os resultados indicam que a camada de CsF não alterou os níveis de energia na interface de injeção de elétrons, já que o valor de *turn-on* não mudou significativamente. Por outro lado, a diminuição da corrente acena para o aumento da resistência na interface, o que pode estar associado à espessura, reações químicas na interface ou alterações no mecanismo de injeção de elétrons típicos dos polieletrólitos. O aumento da luminância associado à diminuição da corrente aponta para um melhor balanço de portadores de carga e recombinação mais eficiente na EML.

Os valores de luminância e eficiência do dispositivo 11 também são superiores aos do dispositivo 10 e 12. Isso é provável consequência do elevado valor de rendimento quântico do B2. O elevado nível de singleto do B1 em relação ao PFNBr pode ter contribuído para minimizar o desempenho do dispositivo 10. Sob a perspectiva do rendimento quântico dos complexos emissores, os valores de luminância e eficiência de corrente do dispositivo 12 deveriam ser maiores que o dispositivo 10, já que o rendimento quântico do B3 é expressivamente maior que do B1. Todavia, o contrário foi observado. O desempenho inferior do dispositivo 12 em relação ao

dispositivo 10 pode estar associado à baixa densidade de filme da EML ou a limitações na transferência de éxcitons dos materiais hospedeiros para o B3, já que seu nível singleto é bastante baixo em relação aos hospedeiros.

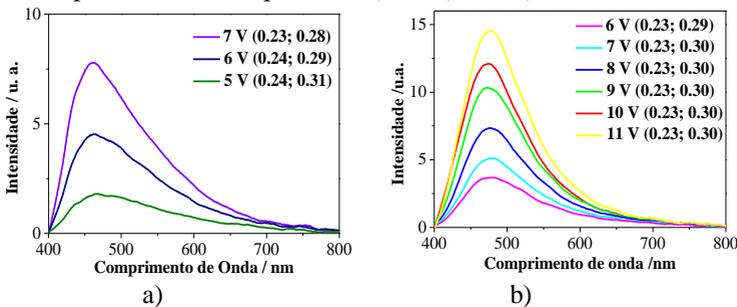
O rendimento quântico dos complexos de B(III) dispersos nos materiais hospedeiros foi estimado em 0,272, 0,574 e 0,384 para o B1-B3, respectivamente. Estes resultados são muito próximos dos estimados para os compostos dispersos em PMMA e o pequeno aumento decorre provavelmente da redução na concentração de dopagem. Assim, os compostos não sofreram qualquer mudança de geometria que favorecesse ou prejudicasse processos radiativos que pudessem impactar no desempenho dos dispositivos. A tabela 3.24 resume as propriedades elétricas, fotométricas e os valores de eficiências dos dispositivos 10-12.

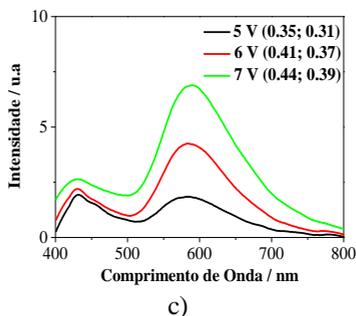
Tabela 3.24: Valores de potencial *turn on*, luminância, eficiência de corrente, eficiência de potência e EQE dos dispositivos 10-12.

	Dispositivo 10	Dispositivo 11	Dispositivo 12
V_{on} (V)	3,80	4,39	4,27
$L_{m\acute{a}x}$ ($cd\ m^{-2}$)	282,30	357,10	191,70
$\eta_{Lm\acute{a}x}$ ($cd\ A^{-1}$)	0,17	0,39	0,11
$\eta_{Pm\acute{a}x}$ ($lm\ W^{-1}$)	0,08	0,18	0,06
$\eta_{EQEm\acute{a}x}$ (%)	0,10	0,20	0,07

A figura 3.50 mostra os espectros de eletroluminescência e as coordenadas CIE dos dispositivos 10-12 em diferentes voltagens.

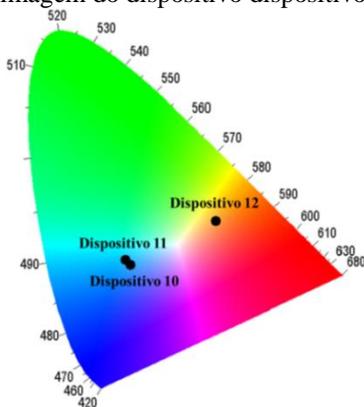
Figura 3.50: Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE para diferentes potenciais dos dispositivos a) 10, b) 11 e c) 12.





O perfil de eletroluminescência do dispositivo 11 tem pico em 478 nm, que não varia com o aumento da tensão. A sua emissão no azul está em consonância com fotoluminescência para todas as tensões aplicadas. Isto indica que a recombinação ocorre apenas na EML e os éxcitons são transferidos dos materiais hospedeiros majoritariamente para o B2. O dispositivo 9 tem seu pico de emissão variado de 458 nm em 5V para 468 nm em 7V como consequência da emissão concomitante do PFNBr. O pico de emissão do material da ETL é proeminente no perfil do dispositivo 12. Porém, o pico em torno de 565 nm correspondente ao B3 é mais intenso e está de acordo com o perfil de fotoluminescência. A figura 3.51 mostra as coordenadas no diagrama CIE e a imagem do dispositivo em funcionamento. A baixa pureza de cor está associada às largas bandas de emissão.

Figura 3.51: a) Coordenadas CIE no diagrama CIE dos dispositivos 8a, 11a-15a e b) imagem do dispositivo dispositivo 11 em funcionamento.



a)



b)

De acordo com a literatura, OLEDs baseados em complexos de B(III) são comumente processados em ambiente inerte e utilizam metais de baixa função trabalho como cátodo para diminuir a barreira de injeção de elétrons. Neste trabalho, os dispositivos foram processados em ambiente de laboratório e o Al, que tem alta função trabalho, foi empregado como cátodo. Apesar do desempenho dos dispositivos ser minimizado por estes fatores, os valores de luminância e eficiência do dispositivo 11 são superiores a alguns dispositivos baseados em complexos de B(III) processados via evaporação [25, 57, 194]. O processo de otimização permitiu aumentar a eficiência em uma ordem de grandeza. A tabela 3.25 mostra os dados de dispositivos recentes processados totalmente em solução de nosso conhecimento que apresentaram valores de luminância ou eficiência próximos aos obtidos para o dispositivo 11 para comparação. Conforme tabela 3.25, o dispositivo 11 apresenta um dos melhores desempenhos entre os OLEDs processados totalmente em solução baseados em complexos de B(III), se não o melhor.

Tabela 3.25: Material emissor, valores de potencial de *turn on*, luminância, eficiência de corrente e EQE, ano de publicação e referência dos *OLEDs* baseados em complexos de B(III) processados totalmente em solução com desempenho similar ao dispositivo 10.

Material Emissor	V_{on} (V)	L_{máx} (cd m⁻²)	η_{Lmáx} (cd A⁻¹)	η_{EQEmáx} (%)	Ano	Ref.
FB-HBT-OCH ₃ /B2	4,39	357	0,39	0,20	2018	Tese
Boronic 8-oxoquinoline	9,00	400	0,40	-	2017	[24]
2-(<i>N</i> -phenylimino) phenanthro [9,10- <i>c</i>]pyrrolyl boron diphenyl	5,30	198		0,02	2016	[56]
Ph2B[4,4'- bis(iminopyrrol) -biphenyl]BPh2	-	2000	0,53	0,14	2015	[195]

Iminopirrolil- BPh ₂	4,40	614	0,20	0,08	2014	[195]
Ph2B[4,4'-bis (iminopyrrolyl)- biphenyl]BPh2	4,70	844	0,19	0,05	2012	[196]
Ph2B[1,4-bis (iminopyrrolyl)- phenyl]BPh2	6,80	958	0,30	0,08	2012	[196]

Por fim, vale pontuar que alguns eventuais problemas de curto-circuito foram observados pela diminuição da espessura dos dispositivos construídos nesta seção, apesar da boa reprodutibilidade dos resultados.

3.2.4 Conclusão

Uma nova série de complexos de B(III) para aplicação em OLEDs processados por solução baseada no HBT foi sintetizada no intuito de melhorar as propriedades de luminescência e estabilidade físico-química através da adição de grupos doadores metóxi e dimetilamino. As medidas de TGA demonstraram que os compostos são estáveis em temperatura ambiente, com degradação acima de 100 °C. A espectroscopia UV-vis realizada em solução e em filme permitiu conhecer as bandas de absorção e emissão associadas às transições π - π^* e estimar o E_{go} . Emissões no azul, um desafio para esta classe de materiais, foram obtidas para o B1 e B2. O rendimento quântico foi expressivamente melhorado pela adição dos grupos doadores, com destaque ao B2 que mostrou um valor de 0,887. As propriedades eletroquímicas investigadas pela CV permitiram estimar os níveis LUMO e HOMO entre -3,1 e -6,2 eV para todos os materiais. Os resultados experimentais foram corroborados por estudos teóricos. Em particular, a modelagem da emissão dos compostos abre uma nova perspectiva para a pesquisa de materiais para OLEDs. Em suma, os resultados indicam que os materiais desta nova série apresentam propriedades necessárias para aplicação em OLEDs.

Os complexos de B(III) foram empregados como material emissor em estruturas OLEDs processadas totalmente por solução. O processo de otimização do desempenho dos dispositivos foi

desenvolvido em cinco partes, com modificações convenientes na sua estrutura e materiais empregados. Este processo foi realizado utilizando o B2 como emissor devido ao seu elevado rendimento quântico e disponibilidade de material. Ao final do processo, os outros dois compostos foram empregados na estrutura final para comparação. A primeira parte do trabalho procurou avaliar a influência de diferentes materiais transportadores de elétrons na estrutura ITO/ PEDOT:PSS(25 nm)/ TcTA:OXD-7:B2(50 nm)/ ETL(35 nm)/ Al previamente desenhada. Observaram-se dados superiores de luminância e eficiências, bem como *turn-on* inferior para o dispositivo empregando PFNBr:TEAB na ETL. Em seguida, a proporção de materiais hospedeiros transportadores de buracos TcTA e elétrons OXD-7 foi variada no intuito de balancear os portadores de carga na EL. Observou-se que a proporção de 7:3 de TcTA:OXD-7 melhorou o desempenho do dispositivo. Com esta proporção de materiais hospedeiros, a influência da concentração de material emissor foi avaliada a partir de diferentes concentrações na EML. Desempenhos superiores foram obtidos para maiores concentração de B2 (4%), o que indica que o emissor não está associado a fenômenos que possam comprometer o desempenho do dispositivo. Em seguida, os valores de luminância, eficiências e *turn-on* foram melhorados através da diminuição da espessura da camada emissora de 50nm para 25 nm. Por fim, uma camada injetora permitiu a construção de um dispositivo processado totalmente em solução baseado em complexos de B(III) com um dos melhores desempenhos relatados na literatura, se não o melhor.

A estrutura OLED aprimorada foi utilizada para produzir dispositivos baseados nos demais emissores. Apesar da estrutura não ser a ideal para os demais emissores, ela permitiu avaliar o desempenho de cada um deles e compará-los.

A boa estabilidade físico-química e elevado rendimento quântico proporcionado pela inserção de grupos doadores no HBT permitiu a construção de dispositivos com desempenho comparável aos melhores da literatura para esta classe de materiais. Os resultados sugerem a construção de OLEDs em ambiente inerte e via evaporação a fim de se obter dispositivos altamente eficientes, em particular, empregando o B2. Este composto também se mostra promissor pra construção de dispositivos emissores de luz branca altamente eficientes e estáveis. Em se tratando da projeção de novos complexos de B(III), os resultados também indicam que é importante coordenar grupos que facilitem a dissolução e deposição dos filmes finos.

3.3 Caracterização de um hidrocarboneto aromático policíclico puro (PAH) com estrutura não planar

Um novo PAH puro foi sintetizado com uma configuração não planar a fim de permitir potencialmente o SOC e emissão fosforescente em temperatura ambiente. Após um processo de síntese relativamente simples, o composto foi purificado via recristalização em acetona. Em seguida, ele foi explorado em suas propriedades fotofísicas a partir de técnicas disponíveis, em paralelo a estudos teóricos.

O novo composto surpreendeu ao apresentar fosforescência na região do laranja-avermelhado e DF gerada por TTA na região do azul profundo, perceptíveis inclusive ao olho humano em condições ambiente (25 °C e presença de oxigênio). Assim, no horizonte da aplicação em dispositivos eletro-ópticos, suas propriedades térmicas, eletroquímicas e morfológicas também foram investigadas. Em particular, a emissão no azul profundo proveniente de DF gerada por TTA é de especial interesse para a construção de OLEDs eficientes e estáveis com emissão nesta faixa do espectro.

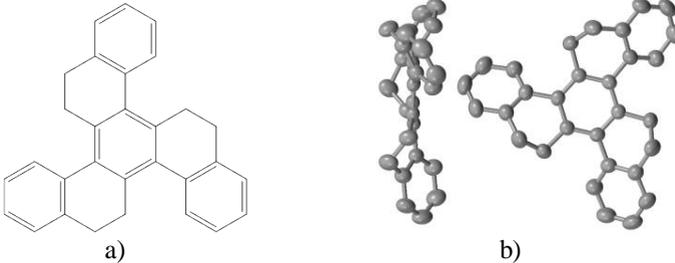
3.3.1 Homotruzeno

A fosforescência e a DF gerada por TTA em uma única espécie de PAHs foram pouco estudadas nos últimos anos, tanto em baixa temperatura como em temperatura ambiente [197]. Em geral, a fosforescência em temperatura ambiente foi explorada em compostos coordenados a átomos pesados que facilitam o ISC, como o bromo, ou heteroátomos que induzem estados de transferência de carga, como o nitrogênio e oxigênio [198]. Outras abordagens, como a interação induzida por cristalização [199] ou agregação[200], também foram relatadas. Por outro lado, a DF gerada por TTA foi comumente investigada na interação com materiais hospedeiros [17].

Em geral, transições eletrônicas entre orbitais não coplanares (ortogonais ou inclinados) são necessárias para permitir o SOC e eventual emissão fosforescente em moléculas onde não há presença de átomos pesados [37]. Porém, isto não condiz com geometria da maioria dos PAHs. Apesar disto, fosforescência em temperatura ambiente no estado sólido foi relatada para tetrafenilmetano, consequência da sua peculiar estrutura tridimensional e geometria tetraédrica [201]. Cristais de duas espécies simétricas, trifenileno e trifenilbenzeno, também apresentaram emissão fosforescente proporcionada pelo SOC induzido por torções na estrutura molecular. Em se tratando de DF gerada por

TTA, ela foi observada em cristais de PAHs puros apenas na ausência de oxigênio [202]. Nesta perspectiva, o homotruuxeno foi sintetizado com uma estrutura não planar em relação ao anel central a fim de permitir o SOC e consequente fosforescência (figura 3.52).

Figura 3.52: a) Estrutura química do homotruuxeno e b) estrutura cristalina trigonal não planar do homotruuxeno.



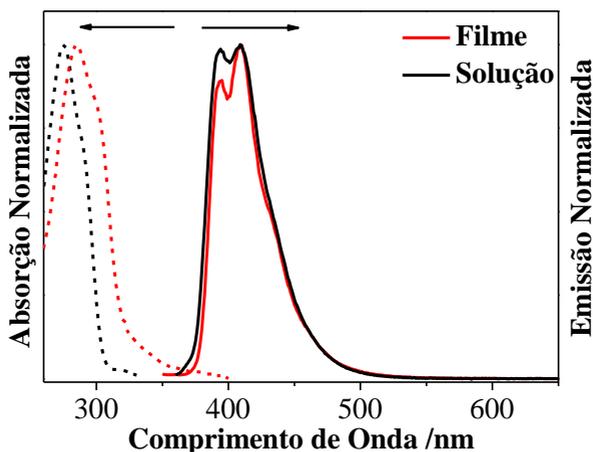
Fonte: Adaptado de [52].

A estrutura cristalina do homotruuxeno, determinada por raios-X a partir de cristais obtidos em acetona, ilustra a sua simetria trigonal não planar. Na imagem de perfil também é possível perceber os ângulos de torção em relação ao anel de benzeno central. Esta configuração particular proporcionou a surpreendente observação de fosforescência e DF gerada por TTA com longos tempos de vida em condições ambiente, perceptíveis inclusive ao olho humano, o que ainda não havia sido relatado.

3.3.2 Caracterização do homotruuxeno

A caracterização fotofísica do homotruuxeno foi realizada em solução de clorofórmio, filme e estado sólido (cristal), conforme seção 2.1.2. A figura 3.53 apresenta os espectros de absorção e emissão imediata em solução e filme. O perfil de emissão em estado sólido é idêntico ao de emissão em filme.

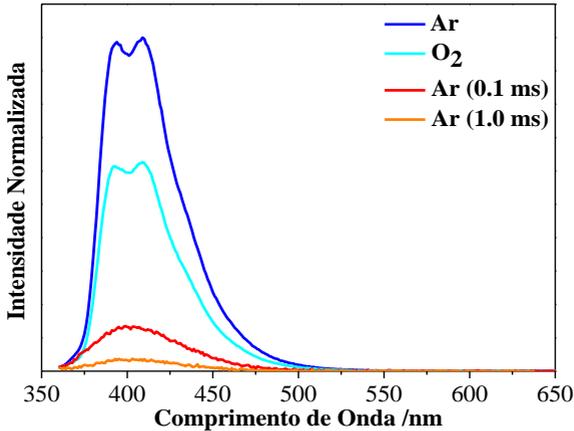
Figura 3.53: Espectros de absorção (linha pontilhada) e emissão (linha sólida) do homotruxeno em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) e filme do homotruxeno em temperatura ambiente.



Os espectros de absorção em solução evidenciam uma banda principal com pico em 275 nm com um ombro em 290 nm e outra de menor intensidade em torno de 330 nm. O perfil de absorção em filme é semelhante ao que foi visto para solução. Pequenas mudanças na geometria causadas por efeitos de agregação possivelmente deslocaram ligeiramente a absorção máxima para 278 nm, enquanto a sua borda se estende para comprimentos de onda maiores, até cerca de 400 nm. Os espectros de emissão imediata em solução e filme, obtidos sob excitação em 340 nm, evidenciam uma banda em torno de 412 nm, onde se percebem dois pequenos picos de resolução vibracional. É importante relatar que uma varredura de comprimentos de onda de excitação, desde 280 até 370 nm, foi realizada em solução e filme e não se observou qualquer deslocamento ou mudança no perfil do espectro de emissão em ambos os casos. O valor do *band gap* estimado a partir do espectro de absorção em solução foi 3,78 eV.

Medidas de emissão em solução degaseificada em atmosfera de argônio, oxigênio e no modo fosforescência com tempos de atraso de 0,1 e 10 ms após a excitação foram realizadas a fim de investigar a natureza da banda de emissão em torno de 412 nm (figura 3.54).

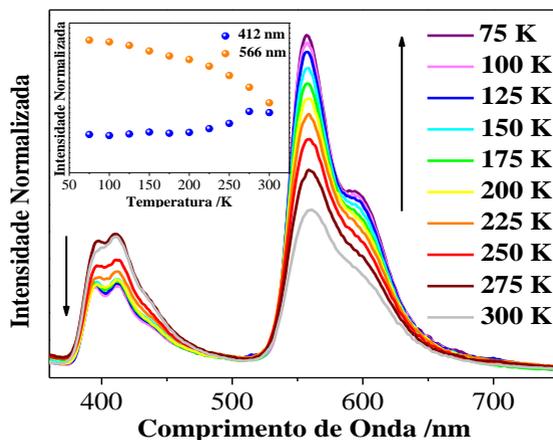
Figura 3.54: Espectro de emissão do homotru xenônio em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) degaseificada em atmosfera de argônio, oxigênio e no modo fosforescência com tempos de atraso de 0,1 e 1,0 ms em atmosfera de argônio, em temperatura ambiente.



A emissão da solução degaseificada em atmosfera de argônio se mostrou 1,6 vezes mais intensa que em atmosfera de oxigênio. A supressão de emissão pelo oxigênio é típica de mecanismos que envolvem estados tripletos [69]. As emissões medidas com tempos de atraso da ordem de ms após a excitação também sugerem que esta emissão envolve estados tripletos.

As medidas de emissão em filme no modo fosforescência com tempos de atraso de 10 ms após a excitação mostraram um novo pico de emissão com máximo em 566 nm e resolução vibracional em 600 nm, além daquela já observado em torno de 412nm (figura 3.55). Ambos os picos de emissão persistem por um tempo suficientemente longo nas amostras em filme e estado sólido, de modo que são perceptíveis ao olho humano. Medidas em filme em diferentes temperaturas (75 a 300 K) foram realizadas a fim de investigar a natureza dos dois picos de emissão, conforme figura 3.55. As medidas foram feitas no modo fosforescência com tempos de atraso de 10 ms após a excitação a fim de não registrar a emissões fluorescentes.

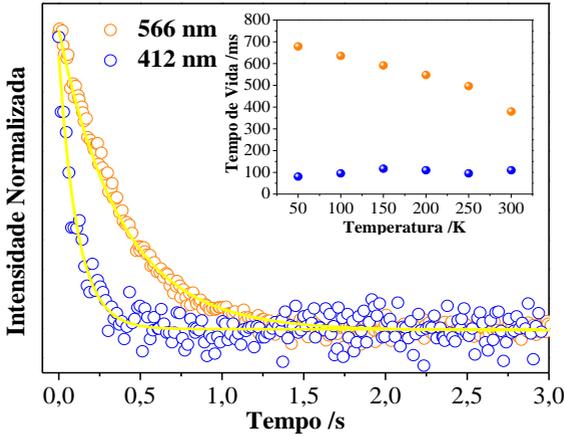
Figura 3.55: Emissão do homotruexeno em filme em diferentes temperaturas (75 a 300 K) no modo fosforescência com 10 ms de atraso após a excitação. Inserido: intensidade de emissão dos picos em 412 e 566 nm em função da temperatura. As setas indicam a evolução do espectro.



O aumento de intensidade de emissão com a diminuição da temperatura é típico do mecanismo fosforescente, devido à supressão de estados tripleto não radiativos [28]. Por outro lado, a intensidade do pico em 412 nm diminui com a redução da temperatura, o que indica uma emissão do singleto, típica do mecanismo de DF. A energia do singleto e do tripleto mais baixo, bem como a diferença entre eles, foram estimadas partir do espectro de emissão, conforme seção 2.2.2. Respectivos valores de 3,35, 2,33 e 1,02 eV foram obtidos. Esta diferença de energia é cerca de 10 vezes maior que a energia térmica, o que dificulta o RISC e a consequente emissão TADF. Assim, os resultados sugerem outro mecanismo de emissão, em particular a DF gerada por TTA.

Medidas de tempo de vida (τ) no estado excitado foram realizadas em estado sólido sob excitação em 340 nm, conforme seção 2.2.2. As curvas de decaimento coletadas em 412 e 566 nm em temperatura ambiente são apresentadas na figura 3.56. O tempo de vida para estes comprimentos de onda em função da temperatura também está inserido na imagem.

Figura 3.56: Curvas de decaimento de fotoluminescência em função do tempo do homotruexeno em filme sob excitação de 340 nm em temperatura ambiente coletados em 412 e 566nm. Inserido: valores de tempo de vida em para diferentes temperaturas (50 a 300 K).



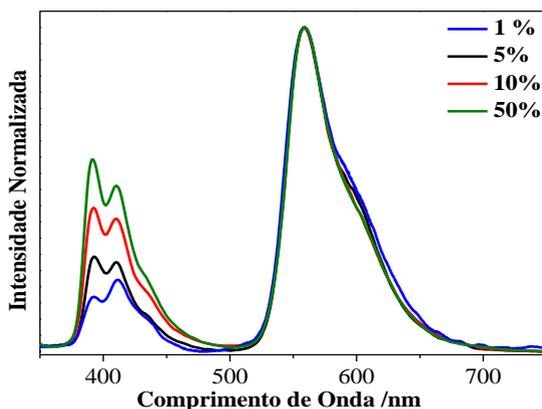
As curvas de decaimento do estado excitado com um perfil monoexponencial indicam tempo de vida de 0,11 s em 412 nm e 0,38 s em 566 nm. Durante o processo de resfriamento, o tempo de vida em 566 aumenta, o que é típico de emissões fosforescentes. Por outro lado, o tempo de vida em 412 nm não muda significativamente com a variação da temperatura. Este resultado contrasta com o que é observado no mecanismo TADF e reforça a ideia de que as emissões na região do azul são decorrentes de DF gerada por TTA.

Medidas de rendimento quântico (Φ) em solução, filme e estado sólido foram realizadas conforme seção 2.2.2. Nas medidas em solução pelo método indireto, sob excitação em 290 nm e utilizando o antraceno como referência, foram estimados rendimentos quânticos de 0,086 em atmosfera de argônio e 0,055 em atmosfera de oxigênio. Nas medidas em estado sólido pelo método de esfera integradora com excitação em 350 nm foram registrados valores de 0,344 de rendimento quântico de fluorescência (412 nm) e 0,056 de fosforescência (566 nm), de modo que o rendimento quântico absoluto é 0,400. Sob mesmo comprimento de onda de excitação, foram anotados valores de 0,266 para a banda de emissão fluorescente, 0,028 para a banda de emissão fosforescente e 0,295 de rendimento quântico absoluto em filme (amorfo). Embora estes valores de rendimento quântico, especialmente em filme e estado sólido, não sejam tão elevados em relação a outros

PAHs contendo heteroátomos que apresentam fosforescência em temperatura ambiente, eles são excelentes para emissões com tempos de vida tão longos. Em geral, emissões eficientes de fosforescência em temperatura ambiente com tempos de vida muito longos, da ordem de milissegundos, são difíceis de serem observadas. Isto ocorre porque longos tempos de vida favorecem processos de decaimentos não radiativos.

A fim de explorar se a natureza da DF observada era consequência de um processo monomolecular (TADF) ou bimolecular (TTA), foram realizadas medidas de emissão em diferentes concentrações do homotruveno em PMMA, em temperatura ambiente e sob excitação em 340 nm em modo fosforescência com tempos de atraso de 10 ms (figura 3.57).

Figura 3.57: Emissão normalizada em diferentes concentrações de homotruveno em PMMA à temperatura ambiente sob excitação de 340 nm em modo fosforescência com tempos de atraso de 10 ms após a excitação.



A intensidade relativa da DF em 412 nm em relação à fosforescência em 566 nm aumenta à medida que a concentração do emissor aumenta de 1% para 50%. Este resultado está de acordo com o mecanismo de DF gerada por TTA, em que se espera que a intensidade relativa de emissão aumente à medida que ocorram mais encontros de estados tripleto. No caso do mecanismo TADF, não se observaria uma variação na intensidade relativa. A DF gerada por TTA geralmente é confirmada a partir da medida da intensidade da DF como função da variação da intensidade da excitação. Infelizmente, não foi possível

realizar esta medida. A tabela 3.26 apresenta as propriedades fotofísicas do homotruveno.

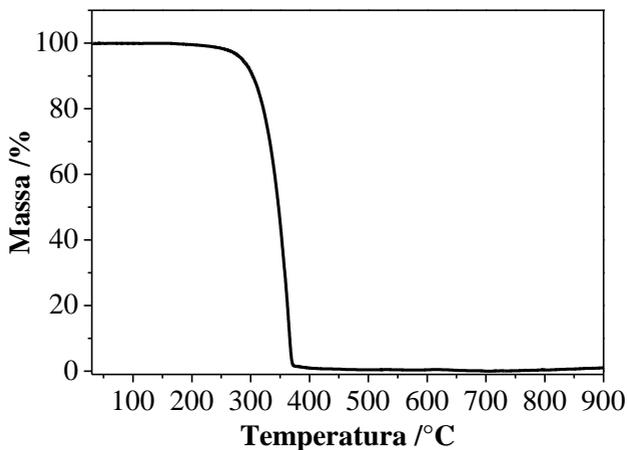
Tabela:3.26: Dados de absorção, emissão e rendimento quântico em solução de clorofórmio ($2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹); absorção, emissão e rendimento em filme; emissão, rendimento quântico e tempo de vida em estado sólido (cristal) do homotruveno.

	λ_{abs} (nm)	λ_{emis} (nm)	Φ	τ (ms)
Solução	275	412 ^{a,b}	0,086 ^c	-
	330		0,055 ^d	
Filme	278	412 ^{a,b}	0,266 ^e	-
		566 ^b	0,029 ^f	
Estado sólido	-	412 ^{a,b}	0,344 ^e	0,11 ^e
		566 ^b	0,056 ^f	0,38 ^f

^a Emissão imediata; ^b Emissão após 10ms; ^c Atmosfera de argônio; ^d Atmosfera de oxigênio; ^e Fluorescência imediata e atrasada; ^f Fosforescência.

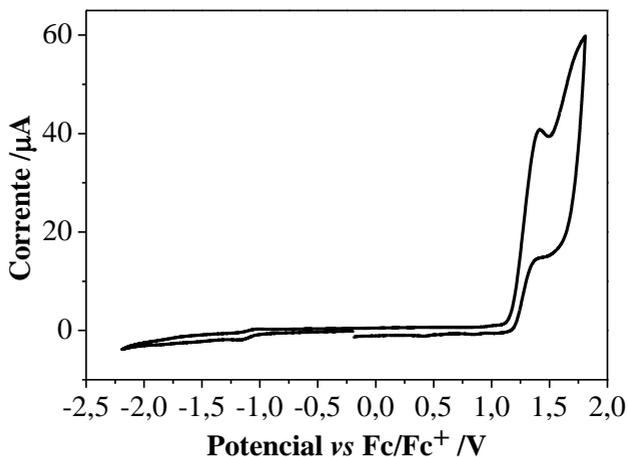
A estabilidade térmica do homotruveno foi avaliada pela técnica de TGA, descrita na seção 2.2.1. O termograma mostrado na figura 3.58 indica uma temperatura de degradação em torno de 360 °C. Este resultado é de particular interesse em se tratando de aplicações em dispositivos eletro-ópticos, inclusive processados por evaporação.

Figura 3.58: Termograma para o homotruuxeno.



As propriedades eletroquímicas do homotruuxeno foram obtidas pela voltametria cíclica (CV), conforme descrito na seção 2.2.3. Os potenciais foram calibrados em relação ao par redox F_c/F_c^+ ($E_{F_c/F_c^+}=0,4V$ vs $Ag^+/AgCl$). Os voltamogramas cíclicos (figura 3.59) foram obtidos em velocidade de 100 mV s^{-1} .

Figura 3.59: Voltamograma cíclico do homotruuxeno em velocidade de 100 mV s^{-1} em relação ao par redox F_c/F_c^+ . Condições: eletrodo de trabalho - carbono vítreo, eletrodo de Referência - Ag/Ag^+ ; eletrodo auxiliar - fio de platina; em clorofórmio, em tempera



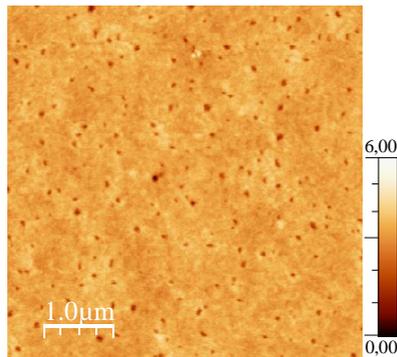
No voltamograma é possível observar apenas o processo de oxidação não reversível que ocorre no potencial positivo. A partir dele, pode-se calcular o HOMO e em seguida, com o *band gap* óptico, estimar a energia do LUMO. Os dados eletroquímicos do homotruveno estão dispostos na tabela 3.27. Conforme se percebe, os níveis de energia são adequados para aplicações em dispositivos, em particular em OLEDs.

Tabela 3.27: Dados de voltametria cíclica dos homotruveno.

E_{red} (vs F_c/F_c^+)	E_{ox} (vs F_c/F_c^+)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{go} (eV)
-	1,40	6,20	2,42	3,78

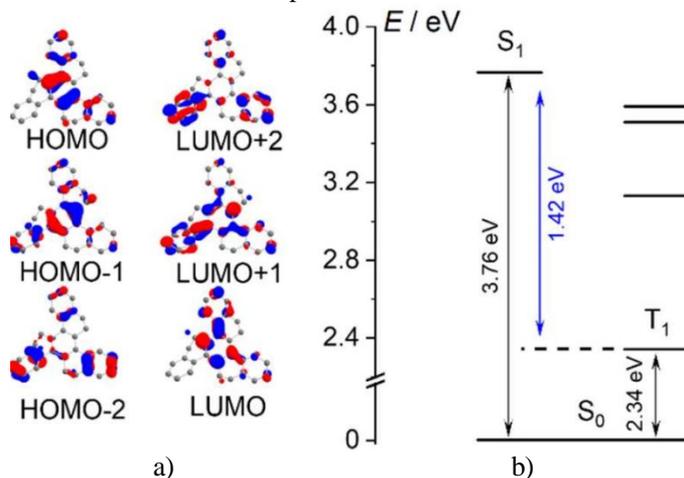
As propriedades morfológicas do homotruveno foram exploradas a partir da técnica de AFM, conforme seção 2.4.1. Os filmes foram depositados a partir de uma solução contendo 5 mg do homotruveno em 1 ml de clorofórmio. Depois de ser agitada em ultrassom a 50 °C durante 1 hr, a solução foi depositada em 500 rpm/2s seguido de 1500 rpm/30s. Em seguida, os filmes foram aquecidos em 60 °C durante 10 min para evaporação do solvente. A figura 3.60 mostra a morfologia dos filmes de 30 nm de espessura e 0,35 nm de rugosidade RMS. As excelentes propriedades de formação de filmes finos são de interesse para o processamento em solução de dispositivos eletro-ópticos.

Figura 3.60: Imagem de AFM (5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da superfície do filme de homotruveno.



Cálculos usando DFT foram realizados em paralelo às caracterizações a fim de melhor compreender as propriedades eletrônicas e luminescentes do homotruveno. A figura 3.61 ilustra os orbitais moleculares de fronteira e o diagrama de energia dos estados excitados e obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.

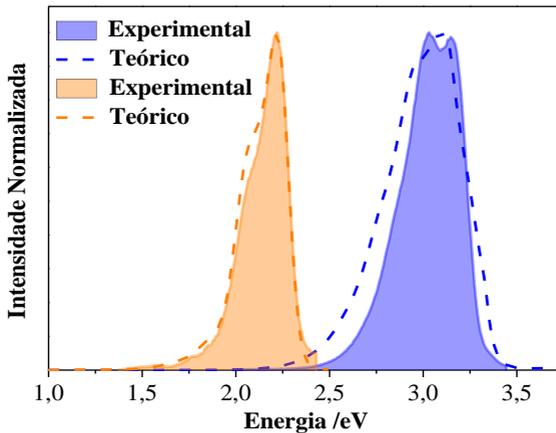
Figura 3.61: a) Orbitais moleculares de fronteira e b) diagrama de energia dos estados excitados obtidos a partir de estudos teóricos usando DFT.



Fonte: Adaptado de [52].

Os orbitais de fronteira ilustram que o HOMO e HOMO (+1) são orbitais degenerados π localizados principalmente no anel central, enquanto o LUMO e LUMO (+1) são os respectivos orbitais π^* , o HOMO (-2) e o LUMO (+2) estão localizados nos anéis externos. O diagrama para os estados excitados com valor de singleto 3,76 eV e tripleto 2,34 eV estão em concordância com aqueles estimados experimentalmente. Ainda, os cálculos permitiram detalhar o SOC e emissão fosforescente, que estão arraigados à torção dos anéis externos em relação ao central e ao elevado nível de tripleto, que minimiza canais de decaimento não radiativo. Finalmente, o espectro de emissão da fluorescência e fosforescência foi simulado com excelente correspondência aos espectros experimentais (figura 3.62).

Figura 3.62: Espectro de emissão experimental normalizado em filme e espectro de emissão obtido a partir de estudos teóricos usando DFT da fluorescência (azul) e fosforescência (laranja).



Fonte: Adaptado de [52].

3.3.3 Conclusão

Um PAH com estrutura não planar apresentou fosforescência persistente na região do laranja-avermelhado (566 nm) em condições ambiente, algo extremamente raro. Além disso, ele apresentou DF na região do azul profundo (412 nm) na presença de oxigênio, algo que ainda não havia sido observado para esta classe de materiais. A caracterização fotofísica em solução e filme a partir de medidas em atmosfera livre de oxigênio, com variação de temperatura e concentração de material permitiram explorar a natureza das emissões observadas e identificar o processo de TTA no âmago da DF observada. Longos tempos de vida, da ordem de milissegundos, com expressivo rendimento quântico absoluto foram registrados, o que é incomum. Estudos teóricos corroboraram com os resultados experimentais e confirmaram que o SOC é consequência da estrutura não planar e do elevado nível tripleto, que minimiza canais de decaimento não radiativo. Além disso, os espectros na região de fluorescência e fosforescência foram reproduzidos com excelente correspondência.

No horizonte da aplicação do homotruzeno em dispositivos eletro-ópticos, as suas propriedades térmicas, eletroquímicas e morfológicas foram exploradas. As medidas de TGA indicaram uma elevada temperatura de degradação, acima de 350 °C, o que permite

tratamentos térmicos ou processamento via evaporação. Os valores de HOMO (6,20 eV) e LUMO (2,42) estimados a partir da CV se mostraram adequados, em particular para aplicação em OLEDs. O composto também demonstrou excelentes propriedades de formação de filmes finos uniformes e com baixa rugosidade (<1 nm), o que permite a sua deposição via solução.

Os resultados relatados evidenciaram propriedades fotofísicas bastante incomuns do homotrueno. Eles sugerem estudos mais aprofundados da DF gerada por TTA a partir de técnicas mais apuradas. Além disso, eles sinalizam para a investigação das propriedades luminescência do homotrueno coordenado a átomos pesados (halogênios) ou grupos de natureza doadora e aceitadora. A elevada temperatura de degradação, níveis de energia adequados e excelentes propriedades de formação de filmes finos fazem com que o homotrueno seja candidato para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. A emissão de DF gerada por TTA no azul profundo é de particular interesse para a construção de OLEDs eficientes e estáveis com emissão nesta faixa de cor.

CONCLUSÃO

Uma nova série de complexos de Cu(I), outra de complexos de B(III) e um PAH puro foram estudados nesta tese. No horizonte do desenvolvimento dos OLEDs, eles foram caracterizados e os dois primeiros foram aplicados em dispositivos processados totalmente por solução.

As medidas de TGA demonstraram que compostos são estáveis ao ambiente, com temperaturas de decomposição acima de pelo menos 100 °C. A espectroscopia UV-Vis, realizada em solução, filme e estado sólido, permitiu identificar e compreender os mecanismos de emissão peculiares de cada composto, bem como detalhar as suas interessantes propriedades fotofísicas. A CV possibilitou a estimativa dos níveis de energia. As propriedades termogravimétricas, fotofísicas e eletroquímicas estão de acordo com estudos teóricos desenvolvidos paralelamente e indicam que os novos materiais apresentam características necessárias para aplicação em camada ativa de OLEDs processados por solução.

Os complexos de Cu(I) catiônicos coordenados a ligantes fenantrolinas contendo átomos pesados e fosfinas apresentaram mecanismo de emissão TADF gerado por uma transição do tipo MLCT. Um aumento do rendimento quântico foi proporcionado pela coordenação do ligante fosfina POP, que deixou a estrutura molecular mais rígida. Por outro lado, ao contrário do que inicialmente se esperava, e esta é uma importante contribuição deste trabalho, a presença de átomos pesados no ligante fenantrolina levou a uma redução do rendimento quântico, o que foi atribuído a alterações na geometria molecular. Além disso, observou-se uma tendência na diminuição do tempo de vida graças ao efeito do átomo pesado, o que proporcionou uma melhora significativa na eficiência de eletroluminescência. Ainda, a natureza dos diferentes ligantes permitiu a modulação da cor de emissão, do vermelho ao amarelo. Um artigo científico que apresenta estes resultados está em fase final de escrita.

A nova série de complexos de B(III) baseada no ligante HBT contendo grupos doadores permitiu a obtenção de um emissor azul fluorescente altamente eficiente e estável. A coordenação dos ligantes com grupos funcionais permitiu modular a cor de emissão desde o azul até o vermelho, com grandes deslocamentos de Stokes. Vale destacar que, aliado aos resultados experimentais, os estudos teóricos realizados em cooperação científica convergiram para o entendimento e comprovação dos fenômenos físicos envolvidos. No artigo científico

publicado com estes resultados (Apêndice 3), ressaltou-se a modelagem teórica como ferramenta para auxiliar na síntese e caracterização de sistemas moleculares para aplicação em eletrônica orgânica.

O novo PAH puro sintetizado com configuração não planar apresentou fosforescência persistente em temperatura ambiente. Este fenômeno, que foi perceptível a olho nu, é extremamente raro para esta classe de materiais. Além disso, ele apresentou significativa DF em condições ambiente, o que ainda não havia sido observado para esta classe de compostos. A investigação fotofísica sugeriu a fluorescência proveniente de TTA. O postulado deste mecanismo foi corroborado por estudos teóricos, que confirmaram as torções da estrutura molecular e a elevada energia do tripleto estão no âmago das interessantes propriedades fotofísicas deste composto. Este trabalho foi recentemente publicado (Apêndice 3).

O composto com maior rendimento quântico de cada série de complexos de Cu(I) e B(III) (B2 e C4) foi disperso em materiais hospedeiros transportadores de elétrons e buracos e empregado na camada ativa de OLEDs processados totalmente por solução. Filmes com baixa rugosidade e espessura adequada foram empilhados a partir da escolha conveniente de solventes e parâmetros de deposição. As propriedades dos dispositivos foram paulatinamente otimizadas a partir da escolha do material empregado na ETL, da variação da proporção dos materiais hospedeiros e mudanças de concentração dos materiais emissores. Ao longo do processo, valores de luminância e eficiências aumentaram, enquanto o *turn-on* foi reduzido e perfis de eletroluminescência característicos dos emissores foram registrados. Ao processo de otimização dos dispositivos baseados em B2 foram acrescentadas mais duas etapas, a redução da EML e a inserção de uma EIL. Elas proporcionaram a construção de um dispositivo com um dos melhores desempenhos entre os OLEDs processados totalmente em solução para esta classe de materiais. A busca das condições adequadas para produção de multicamadas orgânicas totalmente processadas por solução, bem como, o processo de otimização para obtenção do melhor desempenho dos dispositivos é outra grande contribuição desta tese.

Os resultado detalhados nesta tese evidenciam que o propósito de caracterizar os novos compostos propostos, complexos de Cu(I), complexos de B(III) e PAH puro e aplicar os dois primeiros em OLEDs totalmente processados em solução foi bem sucedido. Eles são coerentes e estão de acordo com os resultados descritos na literatura para sistemas análogos. Este trabalho dispõe de diversos materiais inéditos extensivamente caracterizados, cujas propriedades luminescentes são de

interesse para aplicações em eletrônica orgânica, particularmente em OLEDs. Neste sentido, este trabalho contribui significativamente para o desenvolvimento da eletrônica orgânica, que é uma área de suma importância para o desenvolvimento científico e tecnológico do país. Além disso, o seu caráter interdisciplinar convergiu esforços de químicos e físicos sobre um mesmo tema, o que impulsionou novas e importantes colaborações.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem como perspectivas futuras:

- Sintetizar complexos de Cu(I) contendo ligantes que proporcionem estruturas moleculares rígidas;
- Explorar os efeitos dos átomos pesados na redução de tempo de vida de complexos de Cu(I) em ligantes diversos;
- Sintetizar complexos de B(III) contendo grupos que facilitem a dissolução e formação de filmes finos;
- Empregar o complexo B2 em dispositivos processados via evaporação a fim de explorar suas potencialidades como emissor estável e eficiente no azul;
- Processar dispositivos emissores de luz branca a partir dos compostos estudados;
- Explorar o efeito de átomos pesados e ligantes funcionais no homotrueno;
- Aplicar o homotrueno como emissor a fim de obter dispositivos eficientes e estáveis com emissão no azul profundo;
- Investigar as propriedades de condução de portadores de carga do homotrueno.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Ostroverkhova, Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications, *Chem. Rev.*, v. 116, n° 22, p. 13279–13412, 2016.
- [2] K. J. Yu, Z. Yan, M. Han, e J. A. Rogers, Inorganic semiconducting materials for flexible and stretchable electronics, *npj Flex. Elect.*, v. 1, n. 1, p. 4, 2017.
- [3] C. A.M. Salla, H. C. Braga, R. da S. Heying, J. Martins, W. Quirino, C. Legnani, B. de Souza, A. J. Bortoluzzi, H. Gallardo, J. Eccher, I. Bechtold, Photocurrent response enhanced by spin-orbit coupling on ruthenium(II) complexes with heavy atom ligands, *Dyes Pigments*, v. 140, n. p. 346-353, 2017.
- [4] S. Choi, S. Kwon, H. Kim, W. Kim, J.H. Kwon, M.S. Lim, H.S. Lee, K.C. Choi, Highly Flexible and Efficient Fabric-Based Organic Light-Emitting Devices for Clothing-Shaped Wearable Displays, *Sci. Rep.*, vl. 7, n. 1, p. 6424, 2017.
- [5] D. Yin, J. Feng, R. Ma, Y.-F. Liu, Y.-L. Zhang, X.-L. Zhang, Y.-G. Bi, Q.-D. Chen, H.-B. Sun, Efficient and mechanically robust stretchable organic light-emitting devices by a laser-programmable buckling process, *Nat. Commun.*, v. 7, p. 11573, 2016.
- [6] J. Lee, T.-W. Koh, H. Cho, T. Schwab, J.-H. Lee, S. Hofmann, J.-I. Lee, S. Yoo, K. Leo, M.C. Gather, Transparent organic light-emitting diodes with different bi-directional emission colors using color-conversion capping layers, *J. Lumin.*, v. 162, n. Supplement C, p. 180–184, 2015.
- [7] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, White organic light-emitting diodes: Status and perspective, *Rev. Mod. Phys.*, v. 85, n. 3, p. 1245–1293, 2013.
- [8] M. Fröbel, F. Fries, T. Schwab, S. Lenk, K. Leo, M.C. Gather, S. Reineke, Three-terminal RGB full-color OLED pixels for ultrahigh density displays, *Sci. Rep.*, v. 8, n. 1, p. 9684, 2018.
- [9] A. Bernanose, Electroluminescence of organic compounds, *J. Appl. Phys.*, v. 6, n. S4, p. S54, 1955.
- [10] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, Electroluminescence in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.*, v. 38, n. 8, p. 2042–2043, 1963.
- [11] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.

- [12] R. Friend, , Burroughes, J., Bradley, D.; WO Patent 90/13 148, 1990.
- [13] J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N-vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 64, n. 7, p. 815–817, 1994.
- [14] <http://www.pioneer.co.jp/index-e.html>, disponível em 23/11/2017.
- [15] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, Recent progress in metal–organic complexes for optoelectronic applications, *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 10, p. 3259–3302, 2014.
- [16] T. J. Penfold, F. B. Dias, e A. P. Monkman, The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes, *Chem. Commun.*, v. 54, n. 32, p. 3926–3935, 2018.
- [17] Y.-H. Chen, C.-C. Lin, M.-J. Huang, K. Hung, Y.-C. Wu, W.-C. Lin, R.-W. Chen-Cheng, H.-W. Lin, C.-H. Cheng, Superior upconversion fluorescence dopants for highly efficient deep-blue electroluminescent devices, *Chem. Sci.*, v. 7, n. 7, p. 4044–4051, 2016.
- [18] Y. Ma, C.-M. Che, H.-Y. Chao, X. Zhou, W.-H. Chan, e J. Shen, High Luminescence Gold(I) and Copper(I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, v. 11, n. 10, p. 852–857, 1999.
- [19] L. Bergmann, G. J. Hedley, T. Baumann, S. Bräse, e I. D. W. Samuel, Direct observation of intersystem crossing in a thermally activated delayed fluorescence copper complex in the solid state, *Sci. Adv.*, v. 2, n. 1, 2016.
- [20] F. Wei, T. Zhang, X. Liu, X. Li, N. Jiang, Z. Liu, Z. Bian, Y. Zhao, Z. Lu, C. Huang, Efficient nondoped organic light-emitting diodes with CuI complex emitter, *Org. Electron.*, v. 15, n. 11, p. 3292–3297, 2014.
- [21] F. Dumur, Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices?, *Org. Electron.*, v. 21, n. Supplement C, p. 27–39, 2015.
- [22] M. Hashimoto, S. Igawa, M. Yashima, I. Kawata, M. Hoshino, e M. Osawa, Highly Efficient Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Three-Coordinate Copper(I) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, n. 27, p. 10348–10351, 2011.

- [23] G.K.-M. So, G. Cheng, J. Wang, X. Chang, C.-C. Kwok, H. Zhang, C.-M. Che, Efficient Color-Tunable Copper(I) Complexes and Their Applications in Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Asian J.*, v. 12, n. 13, p. 1490–1498, 2017.
- [24] M. Santra, H. Moon, M.-H. Park, T.-W. Lee, Y. K. Kim, K. H. Ahn, Dramatic substituent effects on the photoluminescence of boron complexes of 2-(benzothiazol-2-yl)phenols, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, v. 18, n. 32, p. 9886–9893, 2012.
- [25] D. Suresh, C.S.B. Gomes, P.S. Lopes, C.A. Figueira, B. Ferreira, P.T. Gomes, R.E. Di Paolo, A.L. Maçanita, M.T. Duarte, A. Charas, J. Morgado, D. Vila-Viçosa, M.J. Calhorda, Luminescent Di- and Trinuclear Boron Complexes Based on Aromatic Iminopyrrolyl Spacer Ligands: Synthesis, Characterization, and Application in OLEDs, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.*, v. 21, n. 25, p. 9133–9149, 2015.
- [26] M. Sassi, N. Buccheri, M. Rooney, C. Botta, F. Bruni, U. Giovanella, S. Brovelli, L. Beverina, Near-infrared roll-off-free electroluminescence from highly stable diketopyrrolopyrrole light emitting diodes, *Scie. Rep.*, v.6, n. 34, 2016.
- [27] Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, e J. Wu, Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals, *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, n. 23, p. 7857–7889, 2012.
- [28] Z. He, W. Zhao, J.W.Y. Lam, Q. Peng, H. Ma, G. Liang, Z. Shuai, B.Z. Tang, White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature, *Nat. Commun.*, v. 8, n. 1, p. 416, 2017.
- [29] H. Inokuchi, The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow, *Org. Electron.*, v. 7, p. 62–76, 2006.
- [30] C.K. Chiang, M.A. Druy, S.C. Gau, A.J. Heeger, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, Y.W. Park, H. Shirakawa, Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 100, n. 3, p. 1013–1015, 1978.
- [31] C. Kittel, Introdução à Física do Estado Sólido, 8^o Ed., São Paulo: LTC.
- [32] https://www.iapp.de/orgworld.de/?Basics:What_are_organic_semiconductors, disponível em 15/05/2019.

- [33] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory, *J. Chem. Educ.*, v. 88, n. 6, p. 731–738, 2011.
- [34] <https://goldbook.iupac.org/html/L/L03641.html>, disponível em 16/05/2019.
- [35] B. Valeur, M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2^o Ed., Wiley, 2012.
- [36] Turro N J; Scaiano J C; Ranamurthy V., *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, 1st Edition. EUA: USBooks, 2010.
- [37] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, A. P. Monkman, Revealing the spin–vibronic coupling mechanism of thermally activated delayed fluorescence, *Nat. Commun.*, v. 7, p. 13680, 2016.
- [38] C. Murawski, K. Leo, e M. C. Gather, Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, v. 25, n. 47, p. 6801–6827, 2013.
- [39] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices, *Pure Appl. Chem.*, v. 71, n. 11, p. 2095–2106, 1999.
- [40] Kondakov Denis Y., Triplet–triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook, *Philos. Trans. of the Royal Soc. A: Math., Phys. and Eng. Sci.*, v. 373, n. 2044, p. 20140321, 2015.
- [41] TADF | What is Thermally Activated Delayed Fluorescence? | Scientific Article, *Edinburgh Instruments*. Disponível em <https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/>.
- [42] P. L. dos Santos, J.S. Ward, M. R. Bryce, e A. P. Monkman, Using Guest-Host Interactions To Optimize the Efficiency of TADF OLED, *J. Phys. Chem. Lett.*, V. 7, n. 17, p.3341-3346, 2016.
- [43] F. Miyamoto, S. Nakatsuka, K. Yamada, K. Nakayama, e T. Hatakeyama, Synthesis of Boron-Doped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation, *Org. Lett.*, v. 17, n. 24, p. 6158–6161, 2015.
- [44] H. Jung, S. Kang, H. Lee, Y.-J. Yu, J. Ho Jeong, J. Song, Y. Jeon, J. Park, High Efficiency and Long Lifetime of a Fluorescent Blue-Light Emitter Made of a Pyrene Core and Optimized Side Groups, *ACS Appl. Mater. & Inter.*, v. 10, 2018.

- [45] X. Feng, W. Pisula, e K. Müllen, Large polycyclic aromatic hydrocarbons: Synthesis and discotic organization, *Pure and Appl. Chem.*, v. 81, n. 12, p. 2203–2224, 2009.
- [46] H. Jeong, H. Shin, J. Lee, B. Kim, Y.-I. Park, K.S. Yook, B.-K. An, J. Park, Recent progress in the use of fluorescent and phosphorescent organic compounds for organic light-emitting diode lighting, *JPE*, v. 5, n. 1, p. 057608, 2015.
- [47] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, Discotic liquid crystals: from tailor-made synthesis to plastic electronics, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v. 46, n. 26, p. 4832–4887, 2007.
- [48] K. H. Lee, Y. S. Kwon, J. Y. Lee, S. Kang, K. S. Yook, S. O. Jeon, Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on 2-(Diphenylamino)fluoren-7-ylvinylarene Derivatives that Bear a tert-Butyl Group, *Chem:Eur. J.*, v. 17, n. 46, p. 12994–13006, 2011.
- [49] W. Delaunay, R. Szűcs, S. Pascal, A. Mocanu, P.-A. Bouit, L. Nyulászi, M. Hissler, Synthesis and electronic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons doped with phosphorus and sulfur, *Dalton Trans.*, v. 45, n. 5, p. 1896–1903, 2016.
- [50] R. Szűcs, P.-A. Bouit, L. Nyulászi, e M. Hissler, Phosphorus-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Chem. Phys. Chem.*, v. 18, n. 19, p. 2618–2630, 2017.
- [51] L. Ji, S. Griesbeck, e T. B. Marder, Recent developments in and perspectives on three-coordinate boron materials: a bright future, *Chem. Sci.*, v. 8, n. 2, p. 846–863, 2017.
- [52] C.A.M. Salla, G. Farias, M. Rouzières, P. Dechambenoit, F. Durola, H. Bock, B. de Souza, I.H. Bechtold, Persistent Solid-State Phosphorescence and Delayed Fluorescence at Room Temperature by a Twisted Hydrocarbon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 58, n. 21, p. 6982–6986, 2019.
- [53] A. Forni, E. Lucenti, C. Botta, e E. Cariati, Metal free room temperature phosphorescence from molecular self-interactions in the solid state, *J. Mater. Chem. C*, v. 6, n. 17, p. 4603–4626, 2018.
- [54] S. K. Mellerup e S. Wang, Boron-Doped Molecules for Optoelectronics, *TRECHEM*, v. 1, n. 1, p. 77–89, 2019.
- [55] . Wu, M. Aonuma, Q. Zhang, S. Huang, T. Nakagawa, K. Kuwabara, C. Adachi, High-efficiency deep-blue organic light-emitting diodes based on a thermally activated delayed

- fluorescence emitter, *J. Mater. Chem. C*, v. 2, n. 3, p. 421–424, 2013.
- [56] D. Suresh, B. Ferreira, P.S. Lopes, C.S.B. Gomes, P. Krishnamoorthy, A. Charas, D. Vila-Viçosa, J. Morgado, M.J. Calhorda, A.L. Maçanita, P.T. Gomes, Boron complexes of aromatic ring fused iminopyrrolyl ligands: synthesis, structure, and luminescence properties, *Dalton Trans.*, v. 45, n. 39, p. 15603–15620, 2016.
- [57] Q. D. Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, e S. Wang, From Blue to Red: Syntheses, Structures, Electronic and Electroluminescent Properties of Tunable Luminescent N,N Chelate Boron Complexes, *Adv. Funct. Mater.*, v. 15, n. 1, p. 143–154, 2005.
- [58] Z. Zhang, D. Yao, S. Zhao, H. Gao, Y. Fan, Z. Su, H. Zhang, Y. Wang, Carbazolyl-contained phenol-pyridyl boron complexes: syntheses, structures, photoluminescent and electroluminescent properties, *Dalton Trans.*, v. 39, n. 21, p. 5123–5129, 2010.
- [59] Y. Zhou, J.W. Kim, M.J. Kim, W.-J. Son, S.J. Han, H.N. Kim, S. Han, Y. Kim, C. Lee, S.-J. Kim, D.H. Kim, J.-J. Kim, J. Yoon, Novel Bi-Nuclear Boron Complex with Pyrene Ligand: Red-Light Emitting as well as Electron Transporting Material in Organic Light-Emitting Diodes, *Org. Lett.*, v. 12, n. 6, p. 1272–1275, 2010.
- [60] N. Boens, B. Verbelen, e W. Dehaen, Postfunctionalization of the BODIPY Core: Synthesis and Spectroscopy, *Eur. J. Org. Chem.*, v. 2015, n. 30, p. 6577–6595, 2015.
- [61] J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, e R. Ziessel, Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) Borate Complexes, *Org. Lett.*, v. 14, n. 1, p. 230–233, 2012.
- [62] M. Numata, T. Yasuda, e C. Adachi, High efficiency pure blue thermally activated delayed fluorescence molecules having 10H-phenoxaborin and acridan units, *Chem. Commun.*, v. 51, n. 46, p. 9443–9446, 2015.
- [63] M. Y. Wong e E. Zysman-Colman, Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater. Weinheim*, v. 29, n. 22, 2017.
- [64] S. Mukherjee e P. Thilagar, Recent advances in purely organic phosphorescent materials, *Chem. Commun.*, v. 51, n. 55, p. 10988–11003, 2015.

- [65] <https://goldbook.iupac.org/html/T/T06456.html>, disponível em 12/05/2019, .
- [66] M. J. Leitzl, D. M. Zink, A. Schinabeck, T. Baumann, D. Volz, e H. Yersin, Copper(I) Complexes for Thermally Activated Delayed Fluorescence: From Photophysical to Device Properties, *Top Curr. Chem. (Z)*, v. 374, n. 3, p. 25, 2016.
- [67] Luiz F. R. Pereira, *Organic Light Emitting Diodes: The Use of Rare Earth and Transition Metals*. USA: Hardcover, 2012.
- [68] C. Bizzarri, F. Hundemer, J. Busch, e S. Bräse, Triplet emitters versus TADF emitters in OLEDs: A comparative study, *Polyhedron*, v. 140, p. 51–66, 2018.
- [69] G. Farias, Desenvolvimento de complexos luminescentes de Cu(I) com ligantes contendo os grupos selenodiazol e tiadiazol para aplicação em oleds, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- [70] M.D. Weber, C. Garino, G. Volpi, E. Casamassa, M. Milanesio, C. Barolo, R.D. Costa, Origin of a counterintuitive yellow light-emitting electrochemical cell based on a blue-emitting heteroleptic copper(I) complex, *Dalton Trans.*, v. 45, n. 21, p. 8984–8993, 2016.
- [71] R. Hamze, J.L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P.I. Djurovich, G. Bertrand, M.E. Thompson, Eliminating nonradiative decay in Cu(I) emitters: >99% quantum efficiency and microsecond lifetime, *Science*, v. 363, n. 6427, p. 601, 2019.
- [72] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, e B. Dietzek, Heteroleptic diimine–diphosphine Cu(I) complexes as an alternative towards noble-metal based photosensitizers: Design strategies, photophysical properties and perspective applications, *Coordin. Chem. Rev.*, v. 356, p. 127–146, 2018.
- [73] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, e P. Hofmann, Synthesis and Structures of Copper(I) Complexes with Phosphino-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes (NHCP) and Bis-N-Heterocyclic Carbenes (Bis-NHC), *Organometallics*, v. 31, n. 22, p. 8000–8011, 2012.
- [74] R. Starosta, M. Puchalska, J. Cybińska, M. Barys, e A. V. Mudring, Structures, electronic properties and solid state luminescence of Cu(I) iodide complexes with 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline and aliphatic aminomethylphosphines or triphenylphosphine, *Dalton Trans.*, v. 40, n. 11, p. 2459–2468, 2011.

- [75] J.-L. Chen, X.-F. Cao, W. Gu, B.-T. Su, F. Zhang, H.-R. Wen, R. Hong, Luminescent mononuclear copper(I) heteroleptic complexes with 6-cyano-2,2'-bipyridine, *Inorganic Chem Comm*, v. 15, p. 65–68, 2012.
- [76] Yersin H, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. EUA: Wiley, 2008.
- [77] C. Cebrián e M. Mauro, Recent advances in phosphorescent platinum complexes for organic light-emitting diodes, *Beilstein J. Org. Chem.*, v. 14, p. 1459–1481, 2018.
- [78] E. Longhi e L. D. Cola, Iridium(III) Complexes for OLED Application, in *Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 205–274, 2017.
- [79] R. H. Fowler, F. R. S, e D. L. Nordheim, Electron emission in intense electric fields, *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 119, n. 781, p. 173–181, 1928.
- [80] Lamb, D. *Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films*. London: Methuen and Co., 1967.
- [81] Quirino, W.G., Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras, Pontifícia Universidade Católica - PUCRJ, 2007 .
- [82] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schirreffler e W.-PSu, Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.* v. 60, p. 781, 1988
- [83] Kao, K. C.; Hwang, W. *Electrical Transport in Solids*. Oxford: Pergamon, 1981. .
- [84] P. Blom, M. J. M. de Jong, e M. G. van Munster, Electric-field and temperature dependence of the hole mobility in poly(p-phenylene vinylene), *Phys. Rev. B, Condensed matter*, v. 55, 1997.
- [85] P. A. Leighton, Electronic Processes in Ionic Crystals (Mott, N. F.; Gurney, R. W.), *J. Chem. Educ.*, v. 18, n. 5, p. 249, 1941.
- [86] H. Bässler e A. Köhler, 7 - Charge carrier mobility in amorphous organic semiconductors in *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)*, A. Buckley, Org. Woodhead Publishing, , p. 192–234, 2013.
- [87] J. kalinowski, *Organic Light-Emitting Diodes: Principles, Characteristics & Processes*, 1° Ed., Marcel Dekker, 2002.
- [88] H. Bässler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Phys. Stat. sol. (b)*, v. 175, n. 1, p. 15–56, 1993.

- [89] J. Eccher, G. C. Faria, H. Bock, H. von Seggern, e I. H. Bechtold, Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes, *ACS Appl. Mater. Inter.*, v. 5, n. 22, p. 11935–11943, 2013.
- [90] S.-Y. Yu, D.-C. Huang, Y.-L. Chen, K.-Y. Wu, e Y.-T. Tao, Approaching charge balance in organic light-emitting diodes by tuning charge injection barriers with mixed monolayers, *Langmuir*, v. 28, n. 1, p. 424–430, 2012.
- [91] H. Kim, C.M. Gilmore, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi, D.B. Chrisey, Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices, *J. Appl. Phys.*, v. 86, n. 11, p. 6451–6461, 1999.
- [92] S. Ho, S. Liu, Y. Chen, e F. So, Review of recent progress in multilayer solution-processed organic light-emitting diodes, *JPE, JPEOBV*, v. 5, n. 1, p. 057611, 2015.
- [93] T.-W. Lee, O. Kwon, M.-G. Kim, S.H. Park, J. Chung, S.Y. Kim, Y. Chung, J.-Y. Park, E. Han, D.H. Huh, J.-J. Park, L. Pu, Hole-injecting conducting-polymer compositions for highly efficient and stable organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 87, n. 23, p. 231106, 2005.
- [94] T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B.H. Hong, J.-H. Ahn, T.-W. Lee, Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode, *Nat. Phot.*, v. 6, n. 2, p. 105–110, 2012.
- [95] M. Jaymand, Recent progress in chemical modification of polyaniline, *Prog. in Polym. Sci.*, v. 38, n. 9, p. 1287–1306, 2013.
- [96] H.-W. Lin, W.-C. Lin, J.-H. Chang, e C.-I. Wu, Solution-processed hexaazatriphenylene hexacarbonitrile as a universal hole-injection layer for organic light-emitting diodes, *Org. Electron.*, v. 14, n. 4, p. 1204–1210, 2013.
- [97] S. Höfle, H. Do, E. Mankel, M. Pfaff, Z. Zhang, D. Bahro, T. Mayer, W. Jaegermann, D. Gerthsen, C. Feldmann, U. Lemmer, A. Colmann, Molybdenum oxide anode buffer layers for solution processed, blue phosphorescent small molecule organic light emitting diodes, *Org. Electron.*, v. 14, n. 7, p. 1820–1824, jul. 2013.
- [98] S. Höfle, M. Bruns, S. Strässle, C. Feldmann, U. Lemmer, e A. Colmann, Tungsten Oxide Buffer Layers Fabricated in an Inert

- Sol-Gel Process at Room-Temperature for Blue Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, v. 25, n. 30, p. 4113–4116, 2013.
- [99] H. Lee, Y. Kwon, e C. Lee, Improved performances in organic and polymer light-emitting diodes using solution-processed vanadium pentoxide as a hole injection layer, *J. Soc. Inf. Dis.*, v. 20, n. 12, p. 640–645, 2012.
- [100] S. Shi, V. Sadhu, R. Moubah, G. Schmerber, Q. Bao, e S. R. P. Silva, Solution-processable graphene oxide as an efficient hole injection layer for high luminance organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, v. 1, n. 9, p. 1708–1712, 2013.
- [101] Y. Zou, Z. Deng, D. Xu, Z. Lü, Y. Yin, H. Du, Z. Chen, Y. Wang, Enhanced brightness of organic light-emitting diodes based on Mg:Ag cathode using alkali metal chlorides as an electron injection layer, *J. Lumin.*, v. 132, n. 2, p. 414–417, 2012.
- [102] P. Szlachcic, K.S. Danel, M. Gryl, K. Stadnicka, Z. Usatenko, N. Nosidlak, G. Lewińska, J. Sanetra, W. Kuźnik, Organic light emitting diodes (OLED) based on helical structures containing 7-membered fused rings, *Dyes Pigments*, v. 114, p. 184–195, 2015.
- [103] L. Niu e Y. Guan, Which is better as a buffer layer for organic light-emitting devices, CsF or LiF?, *Phy. Status Sol.(a)*, v. 207, n. 4, p. 993–997, 2010.
- [104] J.-H. Chang, W.-H. Lin, P.-C. Wang, J.-I. Taur, T.-A. Ku, W.-T. Chen, S.-J. Yan, C.-I. Wu, Solution-processed transparent blue organic light-emitting diodes with graphene as the top cathode, *Scie. Rep.*, v. 5, p. 9693, 2015.
- [105] F. Guo, A. Karl, Q.-F. Xue, K. C. Tam, K. Forberich, e C. J. Brabec, The fabrication of color-tunable organic light-emitting diode displays via solution processing, *Light-Sci. Appl.s*, v. 6, n. 11, p. e17094, 2017.
- [106] C.V. Hoven, R. Yang, A. Garcia, V. Crockett, A.J. Heeger, G.C. Bazan, T.-Q. Nguyen, Electron injection into organic semiconductor devices from high work function cathodes, *PNAS*, v. 105, n. 35, p. 12730–12735, 2008.
- [107] S. Jhulki e J. N. Moorthy, Small molecular hole-transporting materials (HTMs) in organic light-emitting diodes (OLEDs): structural diversity and classification, *J. Mater. Chem. C*, v. 6, n. 31, p. 8280–8325, 2018.
- [108] B.J. Chen, W.Y. Lai, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, D.P. Webb, Y.C. Chan, W.A. Gambling, Influence of Minority Carrier

- Mobility on Organic Electroluminescent Device Characteristics, *SID Symp. Digest Techn.Papers*, v. 30, n. 1, p. 568–570, 1999.
- [109] G. Liaptsis e K. Meerholz, Crosslinkable TAPC-Based Hole-Transport Materials for Solution-Processed Organic Light-Emitting Diodes with Reduced Efficiency Roll-Off, *Adv. Funct. Mater.*, v. 23, n. 3, p. 359–365, 2013.
- [110] M.S. Liu, Y.-H. Niu, J.-W. Ka, H.-L. Yip, F. Huang, J. Luo, T.-D. Kim, A.K.-Y. Jen, Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting Materials for Improving Hole Injection in Multilayer Blue-Emitting Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes, *Macromolecules*, v. 41, n. 24, p. 9570–9580, 2008.
- [111] Y.-H. Niu, M. S. Liu, J.-W. Ka, e A. K.-Y. Jen, Thermally crosslinked hole-transporting layers for cascade hole-injection and effective electron-blocking/exciton-confinement in phosphorescent polymer light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, n. 9, p. 093505, 2006.
- [112] A. Perumal, H. Faber, N. Yaacobi-Gross, P. Pattanasattayavong, C. Burgess, S. Jha, M.A. McLachlan, P.N. Stavrinou, T.D. Anthopoulos, D.D.C. Bradley, High-Efficiency, Solution-Processed, Multilayer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with a Copper Thiocyanate Hole-Injection/Hole-Transport Layer, *Adv. Mater.*, v. 27, n. 1, p. 93–100, 2015.
- [113] M. M. Duvenhage, H. G. Visser, O. M. Ntwaaborwa, e H. C. Swart, The effect of electron donating and withdrawing groups on the morphology and optical properties of Alq3, *Physica B: Condensed Matter.*, v. 439, n^o Supplement C, p. 46–49, 2014.
- [114] G. Hughes e M. R. Bryce, Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices, *J. Mater. Chem.*, v. 15, n. 1, p. 94–107, 2005.
- [115] N. Aizawa, Y.-J. Pu, M. Watanabe, T. Chiba, K. Ideta, N. Toyota, M. Igarashi, Y. Suzuri, H. Sasabe, J. Kido, Solution-processed multilayer small-molecule light-emitting devices with high-efficiency white-light emission, *Nat. Commun.*, v. 5, p. 5756, 2014.
- [116] Z.-Y. Liu, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, C.-Y. Chen, H.-F. Meng, S.-F. Horng, Y.-H. Wu, S.-H. Chen, Solution-processed small molecular electron transport layer for multilayer polymer light-emitting diodes, *Synth. Met.*, v. 161, n. 5, p. 426–430, 2011.
- [117] T. Earmme, E. Ahmed, e S. A. Jenekhe, Solution-Processed Highly Efficient Blue Phosphorescent Polymer Light-Emitting

- Diodes Enabled by a New Electron Transport Material, *Adv. Mater.*, v. 22, n. 42, p. 4744–4748, 2010.
- [118] F. Huang, H. Wu, D. Wang, W. Yang, e Y. Cao, Novel Electroluminescent Conjugated Polyelectrolytes Based on Polyfluorene, *Chem. Mater.*, v. 16, n. 4, p. 708–716, 2004.
- [119] A. Garcia, R. C. Bakus II, P. Zalar, C. V. Hoven, J. Z. Brzezinski, e T.-Q. Nguyen, Controlling Ion Motion in Polymer Light-Emitting Diodes Containing Conjugated Polyelectrolyte Electron Injection Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 133, n. 8, p. 2492–2498, 2011.
- [120] K. Kwak, K. Cho, e S. Kim, Role of ZnO nanoparticle-layers in enhancement of the performance of organic light-emitting diodes on plastics, *Phys. Status Solidi C*, v. 11, n. 2, p. 234–237, 2014.
- [121] A. Chittawanij, K. Locharoenrat, A. Chittawanij, e K. Locharoenrat, Improvement of power efficiency of hybrid white OLEDs based on p-i-n structures, *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 23, n. 1, 2018.
- [122] Y. Kim e W. B. Im, Effect of hole-blocking layer doped with electron-transport molecules on the performance of blue organic light-emitting device, *Phys. Status Sol. (a)*, v. 201, n. 9, p. 2148–2153, 2004.
- [123] E. Giroto, A. Pereira, C. Arantes, M. Cremona, A.J. Bortoluzzi, C.A.M. Salla, I.H. Bechtold, H. Gallardo., Efficient terbium complex based on a novel pyrazolone derivative ligand used in solution-processed OLEDs, *J. Lumin.*, v. 208, p. 57–62, 2019.
- [124] H. Gallardo, H.C. Braga, P. Tuzimoto, A. Bortoluzzi, C.A.M. Salla, I.H. Bechtold, J.S. Martins, C. Legnani, W.G. Quirino, Synthesis, structure and OLED application of a new europium(III) complex: {tris-(thenoyltrifluoroacetate) [1,2,5] selenadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline}europium(III), *Inorg. Chim. Acta*, v. 473, p. 75–82, 2018.
- [125] F.B. Dias, K.N. Bourdakos, V. Jankus, K.C. Moss, K.T. Kamtekar, V. Bhalla, J. Santos, M.R. Bryce, A.P. Monkman, Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters, *Adv. Mater.*, v. 25, n. 27, p. 3707–3714, 2013.
- [126] R. Czerwieńiec, M. J. Leidl, H. H. H. Homeier, e H. Yersin, Cu(I) complexes – Thermally activated delayed fluorescence. Photophysical approach and material design, *Coordin. Chem. Rev.*, v. 325, p. 2–28, 2016.

- [127] T.-T. Bui, F. Goubard, M. Ibrahim-Ouali, D. Gignes, e F. Dumur, Recent advances on organic blue thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters for organic light-emitting diodes (OLEDs), *Beilstein J. Org. Chem.*, v. 14, p. 282–308, 2018.
- [128] R. Czerwieńec e H. Yersin, Diversity of Copper(I) Complexes Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence: Basic Photophysical Analysis, *Inorg. Chem.*, v. 54, n. 9, p. 4322–4327, 2015.
- [129] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, Blue organic light-emitting diodes: current status, challenges, and future outlook, *J. Mater. Chem. C*, 2019.
- [130] F. Maasoumi, R.D.J. Vuuren, P.E. Shaw, E.V. Puttock, R.C.R. Nagiri, J.A. McEwan, M. Bown, J.L. O’Connell, C.J. Dunn, P.L. Burn, E.B. Namdas, An external quantum efficiency of >20% from solution-processed poly(dendrimer) organic light-emitting diodes, *npj Flex. Electron.*, v. 2, n. 1, p. 27, 2018.
- [131] T. Huang, W. Jiang, e L. Duan, Recent progress in solution processable TADF materials for organic light-emitting diodes, *J. Mater. Chem. C*, v. 6, n. 21, p. 5577–5596, 2018.
- [132] K. S. Yook e J. Y. Lee, Small Molecule Host Materials for Solution Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, v. 26, n. 25, p. 4218–4233, 2014.
- [133] T. Chatterjee e K.-T. Wong, Perspective on Host Materials for Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.*, v. 7, n. 1, p. 1800565, 2019.
- [134] P. Chen, R. Sheng, M.-Y. Ko, Y. Duan, G. Cheng, e C.-M. Che, Efficient white organic light-emitting diodes with double co-host emitting layers, *J. Mater. Chem. C*, v. 6, n. 37, p. 9890–9896, 2018.
- [135] R. Komatsu, H. Sasabe, S. Inomata, Y.-J. Pu, e J. Kido, High efficiency solution processed OLEDs using a thermally activated delayed fluorescence emitter, *Synth. Met.*, v. 202, p. 165–168, 2015.
- [136] K. M. Vaeth e C. W. Tang, Light-emitting diodes based on phosphorescent guest/polymeric host systems, *J. Appl. Phys.*, v. 92, n. 7, p. 3447–3453, 2002.
- [137] J. Lee, N. Chopra, S.-H. Eom, Y. Zheng, J. Xue, F. So, J. Shi, Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, v. 93, n. 12, p. 123306, 2008.

- [138] E. Ahmed, T. Earmme, e S. A. Jenekhe, New Solution-Processable Electron Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs, *Adv. Funct. Mater.*, v. 21, n. 20, p. 3889–3899, 2011.
- [139] Y.-C. Chao, S.-Y. Huang, C.-Y. Chen, Y.-F. Chang, H.-F. Meng, F.-W. Yen, I.-F. Lin, H.-W. Zan, S.-F. Horng, Highly efficient solution-processed red organic light-emitting diodes with long-side-chained triplet emitter, *Synth. Met.*, v. 161, n. 1, p. 148–152, 2011.
- [140] S. Schmidbauer, A. Hohenleutner, e B. König, Chemical degradation in organic light-emitting devices: mechanisms and implications for the design of new materials, *Adv. Mater. Weinheim*, v. 25, n. 15, p. 2114–2129, 2013.
- [141] C.-L. Ho, W.-Y. Wong, G.-J. Zhou, B. Yao, Z. Xie, e L. Wang, Solution-Processible Multi-component Cyclometalated Iridium Phosphors for High-Efficiency Orange-Emitting OLEDs and Their Potential Use as White Light Sources, *Adv. Funct. Mater.*, v. 17, n. 15, p. 2925–2936, 2007.
- [142] H. Kim, Y. Byun, R. R. Das, B.-K. Choi, e P.-S. Ahn, Small molecule based and solution processed highly efficient red electrophosphorescent organic light emitting devices, *Appl. Phys. Lett.*, v. 91, n. 9, p. 093512, 2007.
- [144] Q. Fu, J. Chen, H. Zhang, C. Shi, e D. Ma, Solution-processed single-emitting-layer white organic light-emitting diodes based on small molecules with efficiency/CRI/color-stability trade-off, *Opt. Express, OE*, v. 21, n. 9, p. 11078–11085, 2013.
- [145] Z.-N. Chen, L.-J. X. Zhang, J- Wang, High-Efficiency Solution-Processed OLEDs Based on Cationic Ag₆Cu Heteroheptanuclear Cluster Complexes with Aromatic Acetylides. *J. Mater. Chem. C* v.4, p. 1787-1794, .
- [146] W. Brütting, J. Frischaen, T. D. Schmidt, B. J. Scholz, e C. Mayr, Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling, *Phys. Status Sol. (a)*, v. 210, n. 1, p. 44–65, 2013.
- [147] C.-L. Lin, T.-Y. Cho, C.-H. Chang, e C.-C. Wu, Enhancing light outcoupling of organic light-emitting devices by locating emitters around the second antinode of the reflective metal electrode, *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, n. 8, p. 081114, 2006.
- [148] Y. Zhang, Z. Li, C. Li, e Y. Wang, Suppressing Efficiency Roll-Off of TADF Based OLEDs by Constructing Emitting Layer With Dual Delayed Fluorescence, *Front. Chem.*, v. 7, 2019.

- [149] S. Reineke, T. C. Rosenow, B. Lüssem, e K. Leo, Improved High-Brightness Efficiency of Phosphorescent Organic LEDs Comprising Emitter Molecules with Small Permanent Dipole Moments, *Adv. Mater.*, v. 22, n. 29, p. 3189–3193, 2010.
- [150] L. Han, D. Yang, W. Li, B. Chu, Y. Chen, Z. Su, D. Zhang, F. Yan, Z. Hu, Z. Zhang, The reduced triplet-triplet annihilation of electrophosphorescent device doped by an iridium complex with active hydrogen, *Appl. Phys. Lett.*, v. 93, n. 15, p. 153303, 2008.
- [151] Y. Luo e H. Aziz, Probing triplet-triplet annihilation zone and determining triplet exciton diffusion length by using delayed electroluminescence, *J. Appl. Phys.*, v. 107, n. 9, p. 094510, 2010.
- [152] X.-Y. Liu, F. Liang, Y. Yuan, L.-S. Cui, Z.-Q. Jiang, e L.-S. Liao, An effective host material with thermally activated delayed fluorescence formed by confined conjugation for red phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Commun.*, v. 52, n. 52, p. 8149–8151, 2016.
- [153] C. Xiang, W. Koo, F. So, H. Sasabe, e J. Kido, A systematic study on efficiency enhancements in phosphorescent green, red and blue microcavity organic light emitting devices, *Light- Scie. Appl.*, v. 2, n. 6, p. 74, 2013.
- [154] J. Song, K.-H. Kim, E. Kim, C.-K. Moon, Y.-H. Kim, J.-J. Kim, S. Yoo, Lensfree OLEDs with over 50% external quantum efficiency via external scattering and horizontally oriented emitters, *Nat. Commun.*, v. 9, n. 1, p. 3207, 2018.
- [155] repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/177270/TCC%20II_final.pdf?sequence=1&isAllowed=y, disponível em 18/05/2019 .
- [156] C.A.M. Salla, J.T. dos Santos, G. Farias, A.J. Bortoluzi, S.F. Curcio, T. Cazati, R. Izsák, F. Neese, B. de Souza, I.H. Bechtold, Front Cover: New Boron(III) Blue Emitters for All-Solution Processed OLEDs: Molecular Design Assisted by Theoretical Modeling, *Eur. J. of Inorg. Chem.*, v. 2019, n. 17, p. 2245–2245, 2019.
- [157] www.sigmaldrich.com/brazil.html, disponível em 04/06/2019.
- [158] www.lumtec.com.tw/, disponível em 04/06/2019.
- [159] S. A. Rutledge e A. S. Helmy, Carrier mobility enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) having undergone rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.*, v. 114, n. 13, p. 133708, 2013.

- [160] X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang, X. Peng, Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots, *Nature.*, v. 515, n. 7525, p. 13829, 2014.
- [161] Y. Tao, C. Yang, e J. Qin, Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, n. 5, p. 2943–2970, 2011.
- [162] S-W Liu, S-C Yeh, C-H Yuan, M-F Wu, Efficiency enhancement of solution-processed single-layer blue-phosphorescence organic light-emitting devices having co-host materials of polymer (PVK) and small-molecule (SimCP2), *Soc. Inf. Dys.*, v.19, p. 346-352, 2011.
- [163] B. Liu, G. C. Bazan, *Conjugated Polyelectrolytes: Fundamentals and Applications*, 1° Ed., Wiley, 2013.
- [164] S. Lee, J. Koo, G. Hyung, D. Lim, D. Lee, K. Lee, S. Yoon, W. Kim, Y. Kim, Effect of triplet multiple quantum well structures on the performance of blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Nanoscale res.lett.*, v. 7, p. 23, 2012.
- [165] Y. Nishikitani, K. Suga, S. Uchida, S. Nishimura, K. Oyaizu, e H. Nishide, High-color-rendering-index white polymer light-emitting electrochemical cells based on ionic host-guest systems: Utilization of blend films of blue-fluorescent cationic polyfluorenes and red-phosphorescent cationic iridium complexes, *Org. Electron.*, v. 51, p. 168–172, 2017.
- [166] J.-H. Jung, M.-Y. Ha, D.-Y. Park, M.-J. Lee, S.-J. Choi, e D.-G. Moon, Effect of hole transporting materials on the emission characteristics of soluble processed organic light-emitting devices on the plastic substrate, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 644, n. 1, p. 214–220, 2017.
- [167] Y. Tian, X. Xu, J. Wang, C. Yao, e L. Li, Solution-processed white organic light-emitting diodes with enhanced efficiency by using quaternary ammonium salt doped conjugated polyelectrolyte, *ACS Appl. Mater. Inter.*, v. 6, n. 11, p. 8631–8638, 2014.
- [168] C. A. M. Salla, *Complexos de Rutênio Aplicados em OLEDs: Síntese e Caracterização*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- [169] <http://www.pdfdrive.net/preparation-of-an-organic-light-emitting-diode-e7037423.html>, disponível em 15/05/2019.

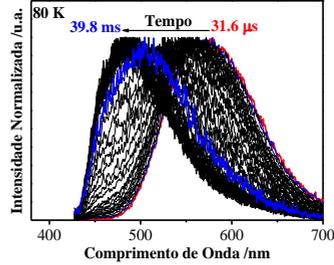
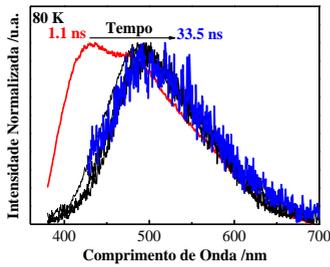
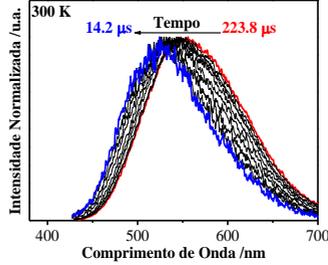
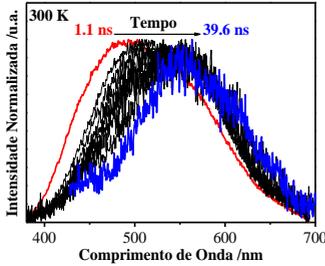
- [170] A. M. Brouwer, Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem., PAC*, v. 83, n. 12, p. 2213–2228, 2011.
- [171] C. Piliego e M. A. Loi, Charge transfer state in highly efficient polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem.*, v. 22, n. 10, p. 4141–4150, 2012.
- [172] C. B. Costa, Propriedades Fotofísicas da Hidróxido Ftalocianina de Alumínio em diferentes meios, Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.
- [173] R. R. Gagne, C. A. Koval, e G. C. Lisensky, Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements, *Inorg. Chem.*, v. 19, n. 9, p. 2854–2855, 1980.
- [174] A. J. Bard, L. R. Faulkne, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2° Ed., Wiley, 2000.
- [175] <https://gfemufsc.weebly.com/>, disponível em 12/06/2019 .
- [176] B. de Souza, G. Farias, F. Neese, e R. Izsák, Efficient simulation of overtones and combination bands in resonant Raman spectra, *J. Chem. Phys.*, v. 150, n. 21, p. 214102, 2019.
- [177] B. de Souza, F. Neese, e R. Izsák, On the theoretical prediction of fluorescence rates from first principles using the path integral approach, *J. Chem. Phys.*, v. 148, n. 3, p. 034104, 2018.
- [178] B. de Souza, G. Farias, F. Neese, e R. Izsák, Predicting Phosphorescence Rates of Light Organic Molecules Using Time-Dependent Density Functional Theory and the Path Integral Approach to Dynamics, *J. Chem. Theory Comput.*, v. 15, n. 3, p. 1896–1904, 2019.
- [179] F. Neese, The ORCA program system, *Wiley Interdiscip Rev: Comp. Mol. Sci.* v. 2, n. 2, p.73-78, 2012.
- [180] S. r. Forrest, D. d. c. Bradley, e M. e. Thompson, Measuring the Efficiency of Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Mater.*, v. 15, n. 13, p. 1043–1048, 2003.
- [181] H. C. Braga, C. A. M. Salla, I. H. Bechtold, A. J. Bortoluzzi, B. Souza, e H. Gallardo, The effect of spin–orbit coupling on selenadiazolo- and thiadiazolo- fused 1,10-phenanthrolines, *Dyes Pigments*, v. 117, p. 149–156, 2015.
- [182] R.A. Rader, D.R. McMillin, M.T. Buckner, T.G. Matthews, D. Casadonte, R.K. Lengel, S.B. Whittaker, L.M. Darmon, F.E. Lytle, Photostudies of [Cu(bpy)(PPh₃)₂]⁺, [Cu(phen)(PPh₃)₂]⁺, and [Cu(dmp)(PPh₃)₂]⁺ in solution and in rigid, low-temperature glasses. Simultaneous multiple emissions from intraligand and charge-transfer states, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 103, p. 5906–5912, 1981.

- [183] R. D. Costa, D. Tordera, E. Ortí, H. J. Bolink, J. Schönle, S. Graber, C. E. Housecroft, E. C. Constable, J. A. Zampese, Copper(I) complexes for sustainable light-emitting electrochemical cells, *J. Mater. Chem.*, v. 21, n. 40, p. 16108–16118, 2011.
- [184] D. G. Cuttell, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, e R. A. Walton, Simple Cu(I) Complexes with Unprecedented Excited-State Lifetimes, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 124, n. 1, p. 6–7, 2002.
- [185] K. Zhang e D. Zhang, Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu(I) complexes having sterically blocking ligands, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectrosc.*, v. 124, p. 341–348, 2014.
- [186] S. Hellström, F. Zhang, O. Inganäs, e M. R. Andersson, Structure-property relationships of small bandgap conjugated polymers for solar cells, *Dalton Trans.*, n. 45, p. 10032–10039, 2009.
- [187] H. Yersin, Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed, 1° Ed., Wiley, 2018.
- [188] F. B. Dias, T. J. Penfold, e A. P. Monkman, Photophysics of thermally activated delayed fluorescence molecules, *Methods Appl. Fluoresc.*, v. 5, n. 1, p. 012001, 2017.
- [189] W. Song e J. Yeob Lee, Light emission mechanism of mixed host organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 106, p. 123306, 2015.
- [190] X. Li e Y.-A. Son, Efficient luminescence from easily prepared fluorine–boron core complexes based on benzothiazole and benzoxazole, *Dyes Pigments*, v. 107, p. 182–187, 2014.
- [191] E. Heyer, J. Massue, e G. Ulrich, Modulation of the Excited-State Intramolecular Proton Transfer (ESIPT) process in 2-(2'-Hydroxybenzofuran)benzoxazole (HBBO) dimers, *Dyes Pigments*, v. C, n. 143, p. 18–24, 2017.
- [192] R. Meerheim, M. Furno, S. Hofmann, B. Lüssem, e K. Leo, Quantification of energy loss mechanisms in organic light-emitting diodes, *Appl. Phys. Lett.*, v. 97, n. 25, p. 253305, 2010.
- [193] X. Jiang, H. Xu, L. Yang, M. Shi, M. Wang, e H. Chen, Effect of CsF interlayer on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.*, v. 93, n. 5, p. 650–653, 2009.

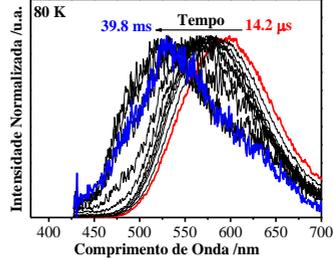
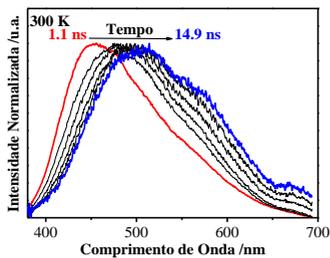
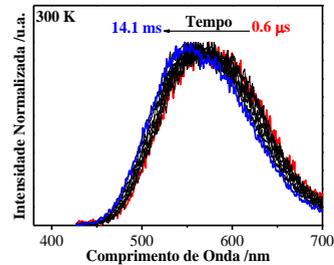
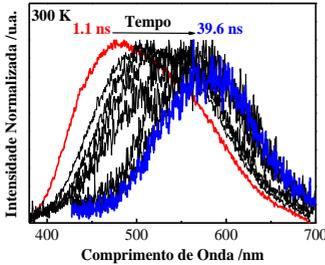
- [194] F. S. Liang, G. P. Su, Y. X. Cheng, ma Donnge, White organic electroluminescence based on a new boron complex *Synth. Meth.*, v.137, p. 1109-1110, 2003.
- [195] Suresh D., Lopes Patrícia S., Ferreira Bruno, Figueira Cláudia A., Gomes Clara S. B., Gomes Pedro T., Di Paolo Roberto E., Maçanita António L., Duarte M. Teresa, Charas Ana, Morgado Jorge, Calhorda Maria José, Tunable Fluorophores Based on 2-(N-Arylimino)pyrrolyl Chelates of Diphenylboron: Synthesis, Structure, Photophysical Characterization, and Application in OLEDs”, *Chem. – Eur. J.*, v. 20, n. 14, p. 4126–4140, 2014.
- [196] D. Suresh, C.S.B. Gomes, P.T. Gomes, R.E.D. Paolo, A.L. Maçanita, M.J. Calhorda, A. Charas, J. Morgado, M.T. Duarte, Syntheses and photophysical properties of new iminopyrrolyl boron complexes and their application in efficient single-layer non-doped OLEDs prepared by spin coating, *Dalton Trans.*, v. 41, n. 28, p. 8502–8505, 2012.
- [197] J. L. Kropp e W. R. Dawson, Radiationless deactivation of triplet coronene in plastics, *J. Phys. Chem.*, v. 71, n. 13, p. 4499–4506, 1967.
- [198] S. Hirata e M. Vacha, White Afterglow Room-Temperature Emission from an Isolated Single Aromatic Unit under Ambient Condition, *Adv. Opt. Mater.*, v. 5, n. 5, p. 1600996, 2017.
- [199] P. Xue, P. Wang, P. Chen, J. Ding, e R. Lu, Enhanced room-temperature phosphorescence of triphenylphosphine derivatives without metal and heavy atoms in their crystal phase, *RSC Adv.*, v. 6, n. 57, p. 51683–51686, 2016.
- [200] O. Bolton, K. Lee, H.-J. Kim, K. Y. Lin, e J. Kim, Activating efficient phosphorescence from purely organic materials by crystal design, *Nat. Chem.*, v. 3, n. 3, p. 205–210, 2011.
- [201] E. J. Schwoegler e Homer. Adkins, Preparation of Certain Amines, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 61, n. 12, p. 3499–3502, 1939.
- [202] B. Stevens e E. Hutton, Delayed Fluorescence from Microcrystalline Aromatic Hydrocarbons, *Proc. Phys. Soc.*, v. 81, n. 5, p. 893–897, 1963.

APÊNDICE 1: Espectros de emissão resolvidos no tempo coletados em temperatura ambiente (300 K) e em baixa temperatura (80 K) dos complexos C1-C6 em filme (10% em PMMA).

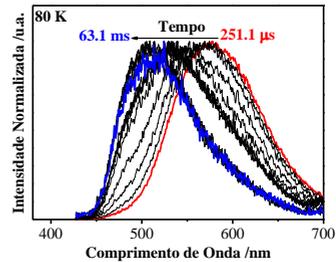
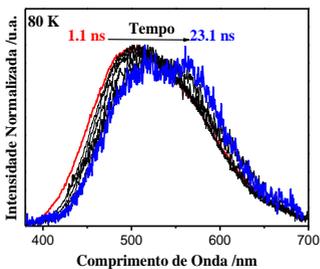
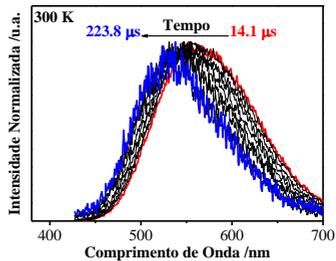
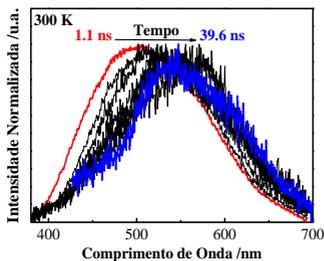
C1



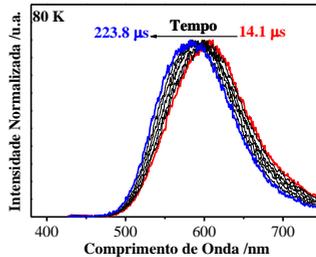
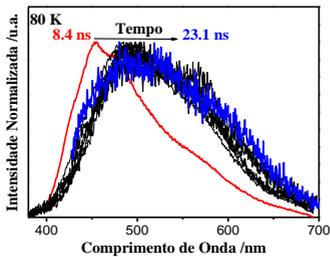
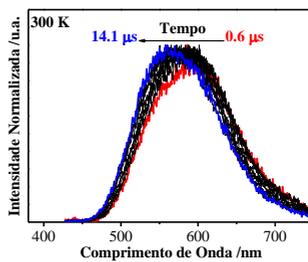
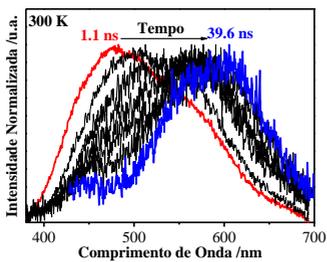
C2



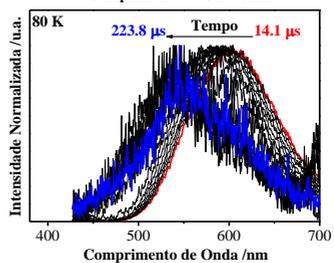
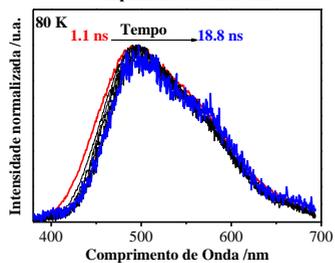
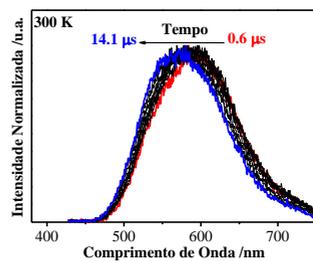
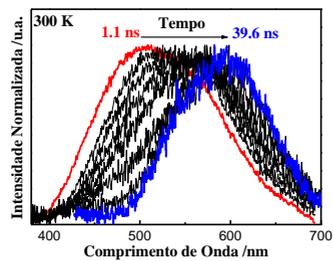
C3



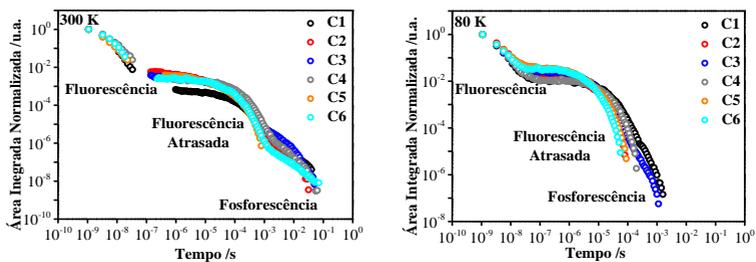
C5



C6



APÊNDICE 2: Área integrada dos espectros de emissão em função do tempo dos complexos de Cu(I) em temperatura ambiente (330 K) e baixa temperatura (80K) em filme (10% em matriz de PMMA) sob excitação de 355 nm.



APÊNDICE 3: Artigos científicos publicados com o conteúdo desta tese.

Luminescence

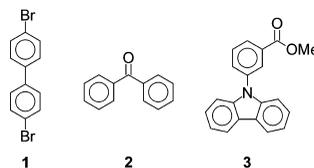
Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201901672
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201901672

Persistent Solid-State Phosphorescence and Delayed Fluorescence at Room Temperature by a Twisted Hydrocarbon

Cristian A. M. Salla, Giliandro Farias, Mathieu Rouzières, Pierre Dechambenoit, Fabien Durola, Harald Bock,* Bernardo de Souza,* and Ivan H. Bechtold*

Abstract: The dehydrating cyclotrimerization of 1-tetralone in the presence of titanium tetrachloride at high temperatures leads to homotrxene, a nonplanar arene in which the twist angles between its three outer benzene rings and the central benzene are stabilized by ethylene bridges. This non-planar configuration allows for pronounced spin-orbit coupling and a high triplet energy, leading to room-temperature phosphorescence in air with a lifetime of 0.38 s and a quantum yield of 5.6%, clearly visible to the human eye after switching off the excitation. Triplet-triplet annihilation is found to simultaneously lead to a substantial delayed fluorescence, unprecedented from a pure hydrocarbon at ambient conditions, with a lifetime of 0.11 s.

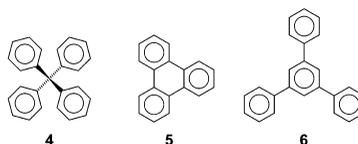
Although the phosphorescence and, to a lesser extent, delayed fluorescence (DF) of polycyclic aromatic hydrocarbons in host matrices has been studied in the middle of the last century at low as well as at room temperature,^[1–6] this class of materials is notably absent from the recent surge of interest in room-temperature phosphorescence (RTP) and DF by single-component crystalline organic materials.^[7,8] Recent metal-free RTP and DF materials either contain heavy atoms, such as bromine, to facilitate singlet-triplet intersystem crossing (ISC), or polarizing heteroatoms, such as oxygen or nitrogen, that induce charge-transfer states.^[7] Simple prototypical examples are dibromo-biphenyl **1**,^[9] benzophenone **2**,^[9] and carbazolylbenzoate **3**^[10] with RTP quantum yields Φ in the crystalline state of 14% (**1**), 16% (**2**), and 2.1% (**3**) and RTP lifetimes τ of 0.81 ms (**1**), 0.31 ms (**2**), and 0.8 s (**3**). These data illustrate the obvious: while there is, of course, no linear correlation between yield and lifetime, a high Φ is much harder to achieve if phosphorescence is persistent (**3**) than if lifetimes are in or below the millisecond range (**1**, **2**), where it can more easily compete with non-



Scheme 1. Exemplary metal-free materials whose crystals show RTP.

radiative deactivation. Short-lived RTP with Φ near unity has been obtained with Ir and Pt complexes^[11] and with a benzene bearing six arylthio substituents.^[12] Innovative approaches for the improvement of RTP via intermolecular interactions are crystallization-induced phosphorescence,^[9] halogen bonding in co-crystals,^[13] aggregation-induced ISC,^[14] complexation-induced RTP in solution,^[15] and emission from H-aggregates.^[16]

In general, electronic transitions between non-coplanar (orthogonal or tilted) orbitals are necessary to allow for spin-orbit coupling (SOC),^[17,18] but the vast majority of polycyclic aromatic compounds do not present this kind of geometry. However, a hydrocarbon whose persistent solid-state RTP was noted early is tetraphenylmethane **4**.^[19] Its peculiar three-



Scheme 2. Hydrocarbons that have been reported to show faint RTP in the crystalline state.

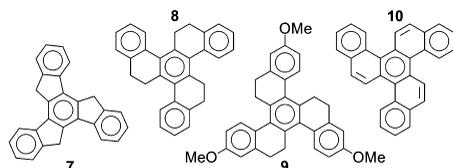
dimensional structure of four-fold symmetry^[20] distinguishes **4** from most polycyclic arenes, which generally show no persistent RTP in the pure crystalline state. Very weak long-lived RTP in the crystal has also been reported^[21] for the two C_3 -symmetric species triphenylene **5**^[21] and sym-triphenylbenzene **6** (which is non-planar). This faint persistent RTP can be linked to SOC induced by the twisting of the outer rings, since crystalline **6** adopts a non-planar dissymmetric structure where one phenyl substituent tilts out of the central benzene plane in the opposite direction to the other two phenyls, with dihedral angles of +35.1°, -34.5°, and -38.4° at the single bonds.^[22] In contrast to the rare reports of persistent RTP

[*] C. A. M. Salla, Prof. I. H. Bechtold
Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina
88040-900 Florianópolis, SC (Brazil)
E-mail: ivan.bechtold@ufsc.br
C. Farias, Prof. B. de Souza
Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina
88040-900 Florianópolis, SC (Brazil)
E-mail: bernardo.souza@ufsc.br
M. Rouzières, Dr. P. Dechambenoit, Dr. F. Durola, Dr. H. Bock
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS & Université de Bordeaux
115, av. Schweitzer, 33600 Pessac (France)
E-mail: bock@crpp-bordeaux.cnrs.fr

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.201901672>.

from hydrocarbons in the solid state in ambient atmosphere, DF from pure hydrocarbons at room temperature has only been observed under exclusion of oxygen, originating from surface sites.^[23]

Introducing saturated bridges between the benzene rings of **6** is a means of rigidifying the angle between benzenes at a fixed value, hindering rotational pathways of triplet deactivation without fundamental changes to the chromophore that would result from unsaturated bridges. Truxene **7**,



Scheme 3. Planar and twisted rigidified derivatives of triphenylbenzene **6**.

the symmetrically triply methylene-bridged derivative of **6**, is obtained by acid-catalyzed trimerizing cyclodehydration of 1-indanone,^[24] similar to the synthesis of **6** from acetophenone.^[25] The five-membered rings in **7** force its benzene rings into coplanarity, enhancing conjugation but minimizing the SOC. We could not observe any persistent RTP with a purified commercial sample of **7**.

The six-membered-ring homologue **8** of truxene, for which we propose the short name homotruxene, had not yet been obtained. The ethylene bridges in homotruxene should stabilize the outer benzene rings in an out-of-plane configuration with respect to the central ring, potentially allowing for SOC and phosphorescence. While Pyrko found that its trimethoxy-derivative **9** is formed in 41% yield from 6-methoxy-1-tetralone in the presence of TiCl_4 and triethylamine,^[26] Hagen and Scott found that unsubstituted 1-tetralone fails to trimerize under similar conditions (giving only a dimer), which led them to design a four- instead of two-step synthesis of the fully aromatized tribenzotriphenylene **10**.^[27] Here we describe a simple path to hydrocarbon **8** and investigate its unprecedented persistent solid-state RTP combined with DF.

We had to confirm that Pyrko's method fails to give **8**, but trace amounts of **8** could be obtained when using Hünig's base instead of triethylamine and they could be isolated due to their ease of crystallization from acetone. This led us to explore harsher reaction conditions to force the trimerization and we found that **8** could be obtained in an optimized yield of 10% when reacting tetralone with TiCl_4 in a molar ratio of 4:1 at 150°C without a solvent. Higher temperatures led to purification difficulties without a gain in yield and higher proportions of TiCl_4 lowered the yield, presumably due to its diluting effect that favors dimerization over trimerization. Although the yield of 10% might look unsatisfactory, it allows the straightforward gram-scale production of easily crystallizing **8** from two extremely cheap reagents. Crystals from acetone proved suitable for structure determination and

showed the desired persistent luminescence (see the movie in the Supporting Information).

Homotruxene **8** crystallizes in highly symmetrical trigonal crystals, where all dihydronaphthylene units (molecular thirds) are symmetry-related (Figure 1 and Supporting Infor-

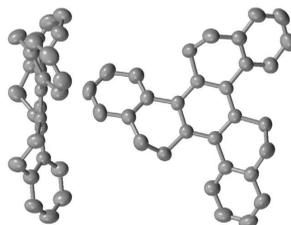


Figure 1. Two views of **8** in the crystal structure. Ellipsoids at 90% probability level; hydrogen atoms are omitted.

mation). No intermolecular van-der-Waals contacts are present, that is, the individual π -electron systems are insulated from their environment. The torsion angle between the central and any peripheral benzene ring measured over the connecting bond is 32.6° when including the bridge-bearing *ortho* carbon atoms, and 36.1° when including the hydrogen-bearing carbon atoms instead, giving a mean of 34.3°, close to the average of 36.0° in triphenylbenzene **6**.^[22] In solution at room temperature, **8** gives an unusual proton NMR spectrum with four strongly broadened aliphatic signals that testify that the four aliphatic protons per bridge are stabilized in distinct environments within a dissymmetric conformation, confirming the partial lock-in of tilt between the benzene planes even in solution (Figure S3 in the Supporting Information).

In chloroform (Figure 2), **8** shows a main absorption band at 275 nm with a shoulder at 290 nm and a weaker band at 330 nm with an absorption edge at about 350 nm. In a spin-coated film, due to small geometry changes and possibly aggregation effects, the absorption maximum is only slightly

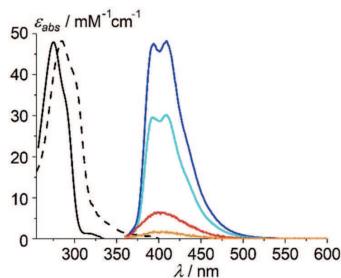


Figure 2. Absorption (black) and emission spectra (normalized; light blue: under air; dark blue: under argon; red: under argon 0.1 ms after excitation switch-off; orange: same as red, but after 1.0 ms) of **8** in 20 μm chloroform solution. The dashed line is the normalized solid-state absorption.

shifted to 278 nm, whereas the tail of the absorption spectrum extends to markedly longer wavelengths with an absorption edge at about 400 nm. When excited in the lower-energy absorption band at 340 nm, the prompt emission spectrum in solution consists of only one peak at 412 nm. This emission was found to be 1.6 times more intense in degassed solution under argon ($\Phi = 8.6\%$ vs. anthracene standard) than under air (5.5%), indicating that part of the emission was quenched by oxygen. This short-wavelength emission could still be observed several ms after the switch-off of the excitation, which hinted to a DF related to an excited triplet state.

In contrast to the solution, a longer-wavelength emission is present under continuous excitation in powder or a spin-coated film, with a maximum at 566 nm and a shoulder at 600 nm. Both the short- and long-wavelength parts of the emission persist over many ms after the excitation is switched off (Figure 3). The Φ value for fluorescence in the crystalline

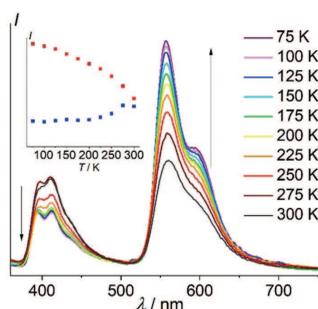


Figure 3. Temperature dependence of the emission of a spin-coated film of **8**, 10 ms after switching off the excitation at 340 nm. Inset: Temperature dependence of the emission intensity at 566 nm (red) and 412 nm (blue).

powder (at room temperature under air; 35.4%) is, unsurprisingly, much higher than in solution and the Φ value of the lower-energy peak, subsequently shown to be due to phosphorescence, is 5.6%. Although this is lower than the yields obtained with fast organic RTP materials presenting heteroatoms, such as **1** or **2**,^[9] the Φ value of crystalline **8** is excellent for a persistent ($\tau > 0.1$ s) RTP material. The spin-coated film, which may be considered amorphous because it has a smooth surface (RMS roughness of 0.35 nm by AFM measurements) that yields sleek grooves when scratched with a needle and shows no birefringence at polarizing optical microscopy (Figure S4), gives lower yet comparable quantum yields Φ of 26.6% and 2.9%.

We probed the effect of temperature on this dual delayed emission. On cooling from 300 K to 75 K, the intensity of the emission peak at 566 nm increases, which usually occurs in phosphorescence due to the suppression of nonradiative triplet decay,^[28] while the intensity of the peak at 412 nm decreases. This temperature dependence is usually assigned to thermally-activated DF (TADF), but the gap between the

lowest triplet and the lowest excited singlet state is 1.02 eV, too high for thermal up-conversion.

In the solid state at room temperature, the emission at 412 nm has a lifetime of 0.11 s, while the emission at 566 nm is more persistent with a lifetime of 0.38 s (Figure S1). On cooling, the lifetime of the peak at 566 nm increases, as usually seen for phosphorescence, whereas the lifetime of the peak at 412 nm does not change significantly (Inset of Figure S1). This is in contrast with what is typically seen in TADF, where at very low temperatures, there would be no DF at all. The DF must thus be due to a triplet–triplet annihilation (TTA) process.

To further probe whether the DF is due to a monomolecular (TADF) or a bimolecular (TTA) process, we measured the emission of **8** in a PMMA matrix at different concentrations. The relative emission intensity at 412 nm with respect to the phosphorescence at 566 nm decreases consistently with dilution (Figure S2). As the TTA emission depends on the encounter of two triplets, its relative intensity should decrease when varying the concentration from 50% to 1%, whereas no decrease would be expected for TADF. In a consistent mechanism that accounts for prompt fluorescence, delayed fluorescence, and phosphorescence, TTA leads to a singlet ground state S_0 and to an excited singlet state that subsequently decays to the ground state by fluorescence (Figure S5).

We carried out calculations on the electronic structure of **8** using DFT at PBE0/def2-TVZP(-f). The so-obtained geometry for **8** (Figure S6) is in good agreement with the structure obtained by single-crystal X-ray diffraction, to which the average error was 0.44% for bond lengths and 0.65% for bond angles. The calculated HOMO–2, HOMO–1, HOMO, LUMO, LUMO+1, and LUMO+2 are shown in Figure 4 together with an energy diagram of the excited states. The energies of S_1 and T_1 , obtained from their optimized geometries, are relative to the ground state and the energies for the other triplet states below S_1 were obtained vertically using SOC-TD-DFT. For **8**, the HOMO and HOMO–1 are almost degenerate π orbitals located mainly at the central ring, while the LUMO and LUMO+1 are the respective π^* orbitals. The

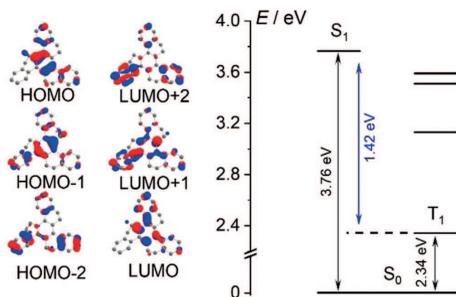


Figure 4. Frontier molecular orbitals of **8** calculated using PBE0/DEF2-TZVP(-f) and energy diagram of the excited states S_1 (3.76 eV), T_1 (2.34 eV), T_2 (3.13 eV), T_3 (3.51 eV), and T_4 (3.59 eV).

HOMO–2 and the LUMO+2, in contrast, are located at the outer rings, which has implications on the SOC matrix elements (Table 1). The calculated energies of the excited states are in good agreement with the onset of the emission bands, with 3.35 eV (experiment) vs. 3.76 eV (theory) for S_1 and 2.33 eV vs. 2.34 eV for T_1 .

Table 1: SOC-TD-DFT data for **8**.

State	$\langle S_0 \hat{H}_{SO} T_n \rangle^{[a]}$	$\langle S_1 \hat{H}_{SO} T_n \rangle^{[a]}$	Configuration ^[b]
T_1	1.19	0.50	HOMO–LUMO (89)
T_2	0.57	0.09	HOMO–1→LUMO (47) HOMO–LUMO+2 (40)
T_3	1.13	0.16	HOMO–1→LUMO (40) HOMO–LUMO+2 (41)
T_4	0.51	0.33	HOMO–1→LUMO+2 (60)

[a] $\sqrt{\sum \langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_n, M_n=0, \pm 1 \rangle^2}$; [b] Only transitions with contributions larger than 10% are shown (% values given in parentheses).

Having the singlet and triplet states of **8**, the SOC matrix elements were calculated using a recently developed approach for SOC TD-DFT (Table 1).^[23] For all triplets below S_1 , the SOC matrix elements are unusually high for a hydrocarbon. When the average SOC matrix elements between S_1 or S_0 and all triplet states T_n with energies between S_1 and S_0 are examined for **8**, **5**, **7**, benzene, and phenanthrene, it is striking that the matrix elements of **8** are about 1.5 orders of magnitude larger for $\langle S_1 | \hat{H}_{SO} | T_n \rangle$ and about two orders of magnitude greater for $\langle S_0 | \hat{H}_{SO} | T_n \rangle$ than the highest values of the planar arenes (Table S1).

This can be explained by noting that the triplet states have large components of transitions from HOMO–2 and to LUMO+2, which are on the tilted outer rings of **8**. The SOC between these states, with components on the outer rings and the inner ring, respectively, are thus increased because there is a change of angular momentum associated with the transition. Due to the twist in **8**, the dihedral angle between these two sets of orbitals makes the coupling through the SOC operator non-zero, since it has the symmetry of a rotation.^[29–31] This rotation-dependent SOC is known to occur more commonly in molecules such as benzophenone (**2**) with $n-\pi^*$ excited states, which usually involve orthogonal orbitals. Additionally, the high triplet energy lowers the non-radiative rate^[31] to a point where the phosphorescence rate becomes competitive, allowing for high yields of both persistent RTP and DF.

Combining our path-integral approach with the SOC results^[32,33] we could simulate the emission spectra for both the fluorescence and phosphorescence (Figure 5) within a reasonable TD-DFT error. The predicted results are in good agreement with the experimental data, thus confirming the coexistence of long-wavelength phosphorescence with short-wavelength DF.

In summary, homotruene **8**, a hydrocarbon with pronounced twist angles between aryl moieties that are sterically stabilized by ethylene bridges, is accessed in a single step from tetralone in gram scale. It presents not only persistent room-

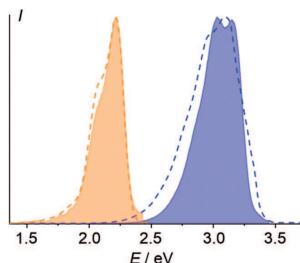


Figure 5. Experimental (filled) and predicted (dashed) normalized fluorescence (blue) and phosphorescence (orange) using PBE0/DEF2-TZVP(-f) and the path-integral approach. The S_1 0–0 energy difference was blue-shifted by 0.25 eV to match the experimental data.

temperature phosphorescence, an extremely rare feature for hydrocarbons, but also delayed fluorescence at room temperature in air, a behavior so far unknown from pure hydrocarbons in crystalline powder or amorphous film. The DF is postulated to result from triplet–triplet annihilation due to its temperature and concentration dependence. DFT modelling of **8** confirms strong spin–orbit coupling due to its twisted structure as well as a high triplet energy that minimizes non-radiative de-excitation pathways.

Acknowledgements

We are grateful to CNPq (401028/2016-0), CAPES, FAPESC, INCT-INEO, and H2020-MSCA-RISE-2017 (OCTA, #778158) for financial support.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: cyclotrimerization · delayed fluorescence · room-temperature phosphorescence · spin–orbit coupling · triplet–triplet annihilation

How to cite: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6982–6986
Angew. Chem. **2019**, *131*, 7056–7060

- [1] E. Clar, M. Zander, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 749.
- [2] M. Zander, *Naturwissenschaften* **1960**, *47*, 443.
- [3] M. Zander, *Naturwissenschaften* **1962**, *49*, 7.
- [4] M. Zander, *Naturwissenschaften* **1965**, *52*, 559.
- [5] J. L. Kropp, W. R. Dawson, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4499.
- [6] M. Zander, *Z. Naturforsch.* **1973**, *28a*, 1381.
- [7] S. Hirata, *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700116.
- [8] M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2081.
- [9] W. Z. Yuan, X. Y. Shen, H. Zhao, J. W. Y. Lam, L. Tang, P. Lu, C. Wang, Y. Liu, Z. Wang, Q. Zheng, J. Z. Sun, Y. Ma, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6090.

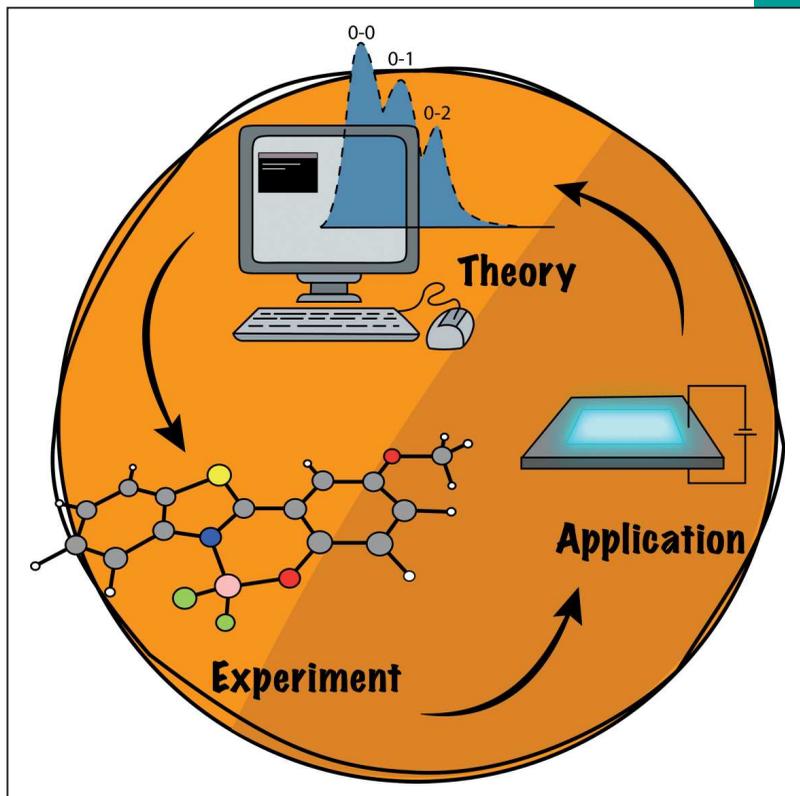
- [10] Y. Xiong, Z. Zhao, W. Zhao, H. Ma, Z. He, X. Zhang, Y. Chen, X. He, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7997; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8129.
- [11] Y. Kawamura, K. Goushi, J. Brooks, J. J. Brown, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104.
- [12] A. Fermi, G. Bergamini, R. Peresutti, E. Marchi, M. Roy, P. Ceroni, M. Gingras, *Dyes Pigm.* **2014**, *110*, 113.
- [13] O. Bolton, K. Lee, H. J. Kim, K. Y. Lin, J. Kim, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 205.
- [14] L. Yang, X. Wang, G. Zhang, X. Chen, G. Zhang, J. Jiang, *Nanoscale* **2016**, *8*, 17422.
- [15] M. Baroncini, G. Bergamini, P. Ceroni, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2081.
- [16] E. Lucenti, A. Forni, C. Botta, L. Carlucci, C. Giannini, D. Marinotto, A. Previtali, S. Righetto, E. Cariati, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1894.
- [17] M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, A. P. Monkman, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13680.
- [18] C. M. Marian, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 187.
- [19] D. B. Clapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 523.
- [20] K. Claborn, B. Kahr, W. Kaminsky, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 252.
- [21] F. R. Ahmed, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 503.
- [22] L. Li, M. Chen, H. Zhang, H. Nie, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4830.
- [23] B. Stevens, E. Hutton, *Proc. Phys. Soc.* **1963**, *81*, 893.
- [24] C. Huang, W. Fu, C.-Z. Li, Z. Zhang, W. Qiu, M. Shi, P. Heremans, A. K.-Y. Jen, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2528.
- [25] S. Zhao, L. Kang, H. Ge, F. Yang, C. Wang, C. Li, Q. Wang, M. Zhao, *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 3569.
- [26] A. Pyrko, *Zh. Org. Khim.* **1992**, *28*, 215.
- [27] S. Hagen, L. T. Scott, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7198.
- [28] Z. He, W. Zhao, J. W. Y. Lam, Q. Peng, H. Ma, G. Liang, Z. Shuai, B. Z. Tang, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 416.
- [29] M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2834.
- [30] S. K. Lower, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 199.
- [31] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [32] B. de Souza, F. Neese, R. Izsák, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 034104.
- [33] B. de Souza, G. Farias, F. Neese, R. Izsák, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 1896.

Manuscript received: February 7, 2019

Revised manuscript received: March 18, 2019

Accepted manuscript online: March 25, 2019

Version of record online: April 10, 2019



Front Cover

Bernardo de Souza, Ivan H. Bechtold et al.
New Boron(III) Blue Emitters for All-Solution Processed OLEDs:
Molecular Design Assisted by Theoretical Modeling

Blue-Light Emitters

New Boron(III) Blue Emitters for All-Solution Processed OLEDs: Molecular Design Assisted by Theoretical Modeling

Cristian A. M. Salla,^[a] Jéssica Teixeira dos Santos,^[b] Giliandro Farias,^[b] Adailton J. Bortoluzi,^[b] Sergio F. Curcio,^[c] Thiago Cazati,^[c] Róbert Izsák,^[d] Frank Neese,^[d] Bernardo de Souza,^{*,[b]} and Ivan H. Bechtold^{*,[a]}

Abstract: Luminescent boron(III) complexes have recently been employed as emitters in organic light-emitting diodes (OLEDs) with reasonable success. They are easy to prepare and sufficiently stable to be used in such devices, being of great interest as a simple molecular emissive layer. Although emitters for this class with all colors have already been reported, highly efficient and stable blue emitters for applications in solution processed devices still pose a challenge. Here, we report the design, synthesis, and characterization of new boron complexes based on the 2-(benzothiazol-2-yl)phenol ligand (HBT), with different donor and acceptor groups responsible for modulating the emission properties, from blue to red. The molecular design was assisted by calculations using our newly developed formal-

ism, where we demonstrate that the absorption and fluorescence spectra can be successfully predicted, which is a powerful technique to evaluate molecular photophysical properties prior to synthesis. In addition, density functional theory (DFT) enables us to understand the molecular and electronic structure of the molecules in greater detail. The molecules studied here presented fluorescence efficiencies as high as $\Phi = 0.88$ and all solution processed OLEDs were prepared and characterized under an ambient atmosphere, after dispersion in the emitting layer. Surprisingly, even considering these rather simple experimental conditions, the blue emitters displayed superior properties compared to those in the present literature, in particular with respect to the stability of the current efficiency.

1. Introduction

There has been significant progress in recent years in the design of new materials for application in OLEDs, particularly for those emitting in the blue region. Despite the improvements with phosphorescence and thermally activated delayed fluorescence (TADF), fluorescent blue materials have proven to be the best option so far for the construction of efficient, stable and long-lived devices in displays and lighting systems.^[1] Most current research involving blue emitters deal with classical scaffolds with known good fluorescence yields such as anthracene, pyrene, and fluorene. However, the possibility of excimer formation through packing usually leads to reduced electroluminescence efficiency and degradation of color purity in such devices.^[2] In that context, the color tuning of four-coordinate organoboron compounds achieved by modifying ligands provides an alternative for the development of new blue emitters.^[3,4] Even so,

there are only a few reports on both efficient and stable blue fluorescent complexes and very little on the theoretical modeling of the emission dynamics.

Boron(III) complexes have been extensively studied in recent years by different research groups. These compounds are widely employed in organic synthesis,^[5] chemical biology^[6] and material sciences,^[7] mainly due to versatility, ease of synthesis, physicochemical stability and low cost.^[8] In particular, luminescent organoboron complexes have received considerable attention in the development of efficient OLEDs^[9] because of their high emission quantum yield, good thermal stability and their charge carrier properties.^[10] Devices based on these materials with emissions from blue to red,^[11] white^[12] and near infrared^[13] have already been reported. In addition, these materials can be processed in solution to make thin films or dispersed on host materials, which simplifies the manufacturing process and reduces the production costs.^[10,14]

The type of ligand and the nature of substituent groups on either the ligands or the boron center itself influences the photophysical properties of these compounds, which are affected by the boron–chromophore interaction. In particular, ligands with flat and rigid π -conjugated skeletons are useful for obtaining luminescent complexes for OLED applications, since they minimize the decay through non-radiative pathways.^[15,16] Boron dipyrrromethene complexes (BODIPYs) are among the most well-known boron complexes with an intense fluorescence and tunable emission wavelengths of this class. Nevertheless, in general, BODIPYs and their derivatives exhibit self-

[a] Physics Department, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil
E-mail: ivan.bechtold@ufsc.br

[b] Chemistry Department, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil
E-mail: bernardo.souza@ufsc.br

[c] Physics Department, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto, MG, Brazil

[d] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/ejic.201900265>.

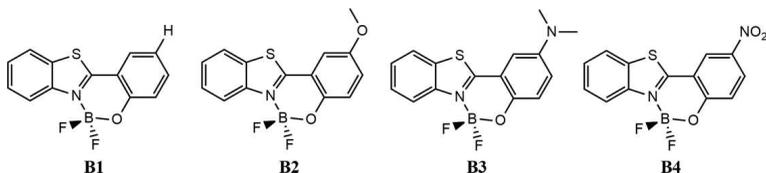


Figure 1. Proposed structures of synthesized boron(III) complexes.

quenching due to the small Stokes shifts and tight packing, reducing their emission efficiency in solid state, which has limited their potential application in OLEDs.^[17] Trying to overcome these limitations, boron(III) complexes with the widely used ligand 2-(benzothiazol-2-yl)phenol (HBT)^[18] were recently synthesized. They displayed high Stokes shifts and high fluorescence intensities at the same time, and their emission color was shown to be tunable through chemical modifications on the aromatic moiety.^[19]

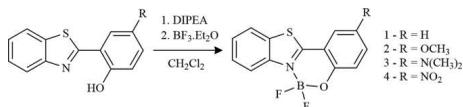
Herein, we report the design, synthesis and characterization of a series of emissive neutral boron(III) complexes (Figure 1) based on the HBT ligand containing different donor and acceptor groups, where the luminescence properties could be modulated, leading from blue to red emitters. Calculations using DFT assisted molecular and electronic structure interpretation, as well as some excited state dynamics. We show that our recently developed formalism^[19] in conjunction with time-dependent density functional theory (TD-DFT), allows the prediction of emissive rates and the fluorescence spectra with impressive accuracy. Finally, the complexes were dispersed on a double-host emissive layer and all solution processed OLEDs were prepared. The device constructed from the blue emitter with the highest fluorescence quantum yield ($\Phi = 0.88$), prepared under normal ambient conditions, revealed itself to be one of the most efficient all solution processed devices based on boron complexes known to date.

2. Results and Discussion

2.1 Synthesis of the Ligands and Complexes

The HBT derivatives can be synthesized in a one-pot procedure, starting from commercially available 2-aminobenzenethiol and

substituted phenols in ethanol, using hydrogen peroxide as oxidant. Then, the difluoroboron complexes **B1–B4** can be prepared from the respective ligand, by treatment with boron trifluoride diethyl ether in the presence of DIPEA. All of the complexes were obtained from direct crystallization in dichloromethane and for the nitro substituted compound (**B4**), single crystals were obtained. A synthetic route for the ligands and the boron complexes is shown in Scheme 1 and Schemes S1–S3.



Scheme 1. Synthesis of complexes **B1–B4**.

2.2 Crystal Structure and Geometries from DFT

The molecular structure of complex **B4** was determined by single-crystal X-ray diffraction studies. As can be seen in Figure 2, the boron(III) center adopts a typical tetrahedral geometry, binding with N1 and O1 of HBT and two fluorine atoms. Bond lengths and angles are reported at the Supporting Information and are similar to those of other related organoboron compounds previously reported.^[10,20] The molecule crystallizes in a $P2_1/c$ space group with four molecules per lattice and between these units, a π -stacking interaction is observed with a shorter distance between centroids of 3.615 Å and coplanarity angle of 1.78°.

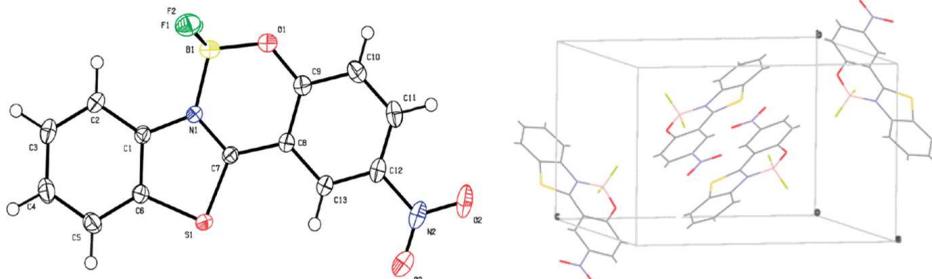


Figure 2. ORTEP representation of the molecular structure of complex **B4** (left) and packing structure (right).

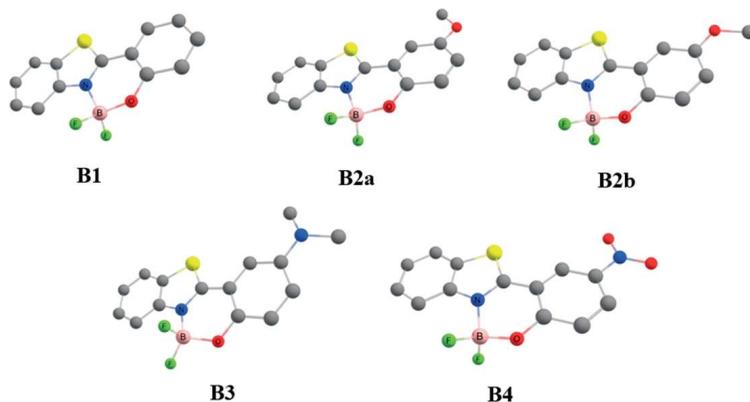


Figure 3. Optimized geometry for complexes **B1–B4** obtained from DFT using PBE0/def2-TZVP(-f).

Unfortunately, despite their high purity, we could not obtain single crystals for the other complexes. In the absence of accurate experimental data for **B1**, **B2** and **B3**, we decided to rely on quantum chemistry and optimized the geometries using DFT at the PBE0/def2-TZVP(-f) level. Figure 3 shows that the calculated structures around the boron center are quite similar for all complexes. The vibrational frequencies confirm that the geometries correspond to a minimum on the potential energy surface, since no negative frequencies were found. For the complex **B2** with a methoxy group, two isomers were considered by rotating the C–O bond, with an energy increase of 0.693 kcal mol⁻¹ from **B2a** to **B2b**. Table S3 of Supporting Information compares the crystalline structure parameters of **B4** with the optimized theoretical calculations for **B1–B4**. As can be seen, the theoretical geometry for **B4** is in good agreement with the experiment, where the average error for bond lengths was 0.83 % and 1.23 % for bond angles, which supports further use of PBE0 in subsequent investigations.

2.3 Photophysical Properties

The UV/Vis absorption and emission spectra of complexes **B1–B4** obtained in CH₂Cl₂ are presented in Figure 4 and summarized in Table 1. All complexes exhibited an intense absorption band around 300 nm, and lower energy absorption bands with maxima between 360 and 460 nm, which are commonly attributed to $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the HBT ligand. These were strongly affected by the substituent groups: the bands of **B2** and **B3**, containing electron donor groups, were red shifted when compared with **B1** (without substituent), while those for **B4**, which has an electron withdrawing group, were blue shifted.

The emission peaks of the complexes **B1**, **B2** and **B4** after excitation at the lower energy peak were located in the blue and green region, with maxima centered at 424, 481 and 502 nm. **B3**, with the dimethylamino group, exhibited the low-

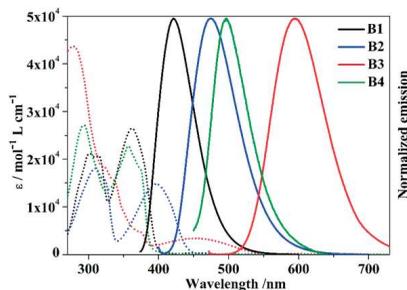


Figure 4. Optical absorption (dotted line) and emission (solid line) spectra of the boron(III) complexes in CH₂Cl₂ solution 2.0×10^{-5} mol L⁻¹. Emission spectra were obtained by excitation at the low energy region of the first absorption.

est energy emission band (595 nm), already suggesting a smaller HOMO-LUMO gap. This indicates possibility of modulating the emission maxima with a simple modification of the molecular structure. The results in the solid state, with complexes dispersed in a PMMA matrix, are similar to those obtained in solution and can be seen in Figure S7.

Excited state decay curves of the boron complexes were collected at the wavelength of maximum emission in solution, indicating lifetimes typical of fluorescence, in the range of nanoseconds (Figure S9). The fluorescence decay curves for **B1** and **B3** in solution could be fitted with a mono-exponential function, resulting in a lifetime of 1.4 ns and 15.8 ns, respectively, as expected for monomeric emission. The fluorescence decay curves of **B2** in solution was best fitted with a bi-exponential function displaying two distinct lifetimes in solution, 9.7 ns and 5.7 ns, with 51.8 % and 48.2 % contribution to the total emission. These agree with the fact that there are two conformers for **B2**. In order to confirm the individual emission of both iso-

Table 1. Photophysical data for the boron(III) complexes.

	Solution ^[a]				Solid State		
	λ_{abs} [nm]/ ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em} [nm]	Φ_{F} ^[b]	τ_{S} [ns] ^[c]	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm]	Φ_{F} ^[b]
B1	362/26484	421	0.26	1.4	363	424	0.26
B2	396/15984	475	0.88	8.3 ^[d]	397	481	0.53
B3	449/485	595	0.45	5.4	454	576	0.37
B4	356/22416	496	0.02	15.8 ^[d]	355	502	–

[a] In CH_2Cl_2 at $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. [b] The uncertainty in the Φ_{F} measure was ± 0.01 . [c] ± 0.1 ns. [d] $\tau = \Sigma \tau_i^2 A_i / \Sigma \tau_i A_i$, due to multi-exponential profile.

mers, the lifetime was collected at 445 nm and 505 nm, that is, 30 nm below and above the maximum emission wavelength, where a variation of each contribution is expected due to distinct emission bands. In both cases, the same two lifetimes (9.7 ns and 5.7 ns) were observed, with contributions of 27.8 % and 72.2 % for 455 nm, and 68.6 % and 31.4 % for 505 nm, thus confirming the existence of the isomers absorbing at different wavelengths. The **B4** excited state decay curve in solution could only be fitted satisfactorily with a triexponential function, resulting in lifetimes of 8.4 ns (7.1 %), 1.6 ns (16.5 %) and 0.2 ns (76.4 %), possibly due to emission from aggregates even at very low concentrations.

When the absolute emission quantum yield was measured, a quite high photoluminescence quantum yield (PLQY, ϕ_{F}) was obtained for complex **B2** ($\phi_{\text{F}} = 0.88$ in CH_2Cl_2), followed by complex **B3** ($\phi_{\text{F}} = 0.45$ in CH_2Cl_2), both of which contain donor groups. The lowest PLQY was observed for complex **B4** ($\phi_{\text{F}} = 0.02$ in CH_2Cl_2). This demonstrates the significant role of the substituents on the luminescence properties of HBT-FB complexes when compared to complex **B1** ($\phi_{\text{F}} = 0.26$ in CH_2Cl_2), without any substituent. The solid-state luminescence properties followed the same pattern, with only a reduction on the **B2** and **B3** PLQY (see Table 1), which can be due to the existence of strong interchromophore π - π interactions in the solid state, leading to larger nonradiative rates.^[10] The emission of **B4** was too low even to allow proper quantification.

2.4 Theoretical Modeling of the Electronic Structure and Fluorescence

To have a better understanding of the electronic and luminescence properties of **B1–B4**, we first carried out calculations using DFT on all complexes. The calculated HOMO (–1), HOMO, LUMO and LUMO (+1) are shown in Figure 5, with their energies on the vertical axis. As can be seen, the HOMO increases in energy from **B1** to **B3**, as the donating power of the substituent increases, and decreases in **B4**, while the LUMO energy does not change significantly. For the complexes **B1–B3**, the HOMO has major contributions from the phenol part of the chelate ligands, and has a small contribution from the benzothiazole moiety, particularly for **B1** and **B2**, whereas the LUMO for these complexes is mostly a π^* orbital spread throughout the ligand. In addition, the HOMO (–1) and LUMO (+1) are quite similar for these species, being a delocalized π orbital and a π^* centered on the heterocycle.

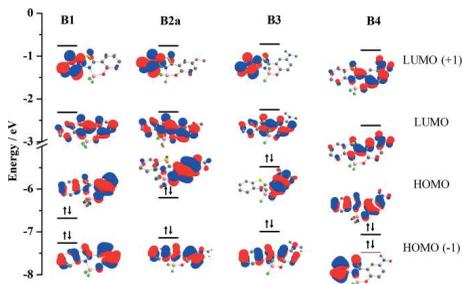


Figure 5. Frontier molecular orbitals of complexes **B1–B4** calculated using PBE0/def2-TZVP(-f).

In contrast, the electronic structure of **B4** is different. For this complex, the HOMO is more evenly spread throughout the ligand and the LUMO is centered on both the π^* orbitals of the C–N bond of the thiaziazol ring and the nitro group. The HOMO (–1) for this complex is centered on the benzothiazole and the LUMO (+1) on the phenol moiety, demonstrating that the substituents can have a significant impact on energy levels and charge distribution, which ultimately influences the radiative rates and color, as shown later on.

The electronic excitations were modeled by TD-DFT, using linear response CPCM to account for the solvent effect on the energy, and the calculated absorption spectra as well as convoluted gaussians reproducing the experimental spectra are shown for each molecule in Figure 6, along with the experimental results. After specifying the number of Gaussians to be used in the fitting by selecting prominent peaks and shoulders on the experimental spectra, the width and intensity of the curves were allowed to vary to achieve the best fit. Allowing the width to vary may account for broadening due to vibrational progressions, which is why some features of the spectra were not selected for fitting. While owing to the nature of this process and the possible failings of the TD-DFT method some electronic transitions may be missed or misidentified, a tentative assignment is still possible between the Gaussians and the TD-DFT transition state labels. Table S4 displays some of the most intense calculated transitions, with the corresponding largest excitation amplitudes. There are three intense transitions predicted for compounds **B1–B3** and the lowest energy transition of all these complexes can be assigned as HOMO→LUMO. Fur-

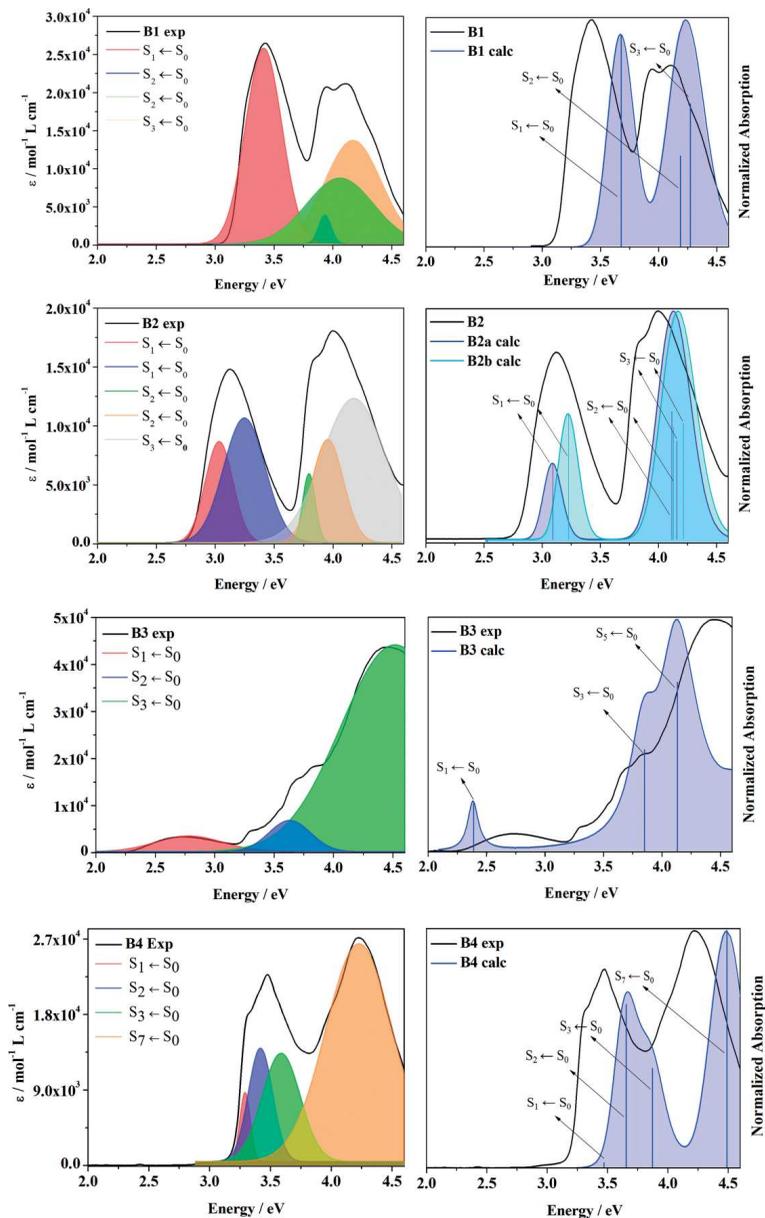


Figure 6. Experimental absorption spectra of **B1–B4** in CH_2Cl_2 (left, with tentative assignments) and the theoretical absorption spectra (right) calculated using PBE0/def2-TZVP(f) and convoluted with Gaussians of 0.2 eV width.

thermore, the higher-energy transitions in Table S4 and Figure 6 are similar for both **B2** isomers, but the low energy ones have slightly different energies, indicating that the experimental spectrum might have contributions from both species. This also suggests distinct emission bands, as was observed by time-resolved fluorescence measurements. On the other hand, the complex **B4**, as expected from the molecular orbital analysis, has a different profile for the electronic transitions. Its state of lowest energy, which without the CPCM correction is the fifth singlet state, results from a mixed HOMO→LUMO (70 %) and HOMO→LUMO (+1) (21 %) configuration with a transition dipole moment much smaller than that found for the first excita-

tion of **B1–B3**. The other high energy transitions are similar to those of the previous complexes. Comparisons of the theoretical and experimental oscillator strengths and energy values are shown in Table 2, and the band assignment from these are shown in Figure 6.

Since fluorescence generally occurs from the lowest excited state to the ground state, and its rate depends on the transition matrix element of the dipole moment operator, it is important to discuss its variation as a function of the molecular structure. The transition dipole moment can be rationalized as a function of the charge redistribution during the electronic transition which is directly affected by the substituents. From the frontier natural transition orbitals (NTOs) in Figure S8, for **B1–B3**, the excitation occurs mainly from the phenol ring to the π^* orbitals of the C–N bond and can be classified as a charge transfer-like transition. The presence of donating groups contributes to delocalizing the HOMO around the phenol moiety and ends up decreasing the charge transfer character of the excitation (since there are phenol components also in the LUMO), thus lowering the transition dipole moment associated with it. For **B4**, the much smaller transition dipole moment is clearly due to a larger delocalization of both the HOMO and LUMO, particularly centering the LUMO (+1) around the phenol ring (see **B1–B3** in Figure 5), thus giving rise to a more π - π^* -like transition.

The radiative rates (k_r) and fluorescence spectra were also calculated for all complexes using our newly developed approach.¹⁹ The PBE0 and B2PLYP functionals were chosen to calculate adiabatic electronic energy differences on top of the PBE0 geometries and Hessians. The calculated rates are displayed in Table 3 and showing that experimental and theoretical values are in very good agreement. Even for **B2**, the k_r is correctly predicted to be the average of both isomers. As the radiative rate diminishes along with the transition dipole moment for **B2** and **B3**, the increase of the emission yield seems to occur due to a smaller non-radiative rate. Nevertheless, we could predict that the quantum yield would be at least of the same order from the k_r , regardless of the change in emission color.

The emission spectra, presented in Figure 7, are also coherent with the experimental results. The main vibrational progression is due to the C=C and C=N stretching modes, from the energy separation of these peaks of about 0.15 eV (1200 cm⁻¹). We also calculated the theoretical observed color and, as one can verify from the areas below the lines, we can predict them with good agreement to the experiment. The larger error was found in **B4**, where we could not reproduce the green color of emission due to the 0–0 energy difference error, a known issue

Table 2. Comparison between experimental and calculated vertical energy differences and oscillator strengths using PBE0/def2-TZVP(-f).

Experiment Energy /eV	$f^{(a)}$	Theory Energy (S_n) /eV	f
B1			
3.42	0.3422	3.68 (S_1)	0.3862
3.94	0.0199	4.18 (S_2)	0.1675
4.07	0.2191		
4.18	0.2829	4.23 (S_3)	0.2615
B2 (a / b)			
3.04	0.0908		
3.25	0.1660	3.09 / 3.23 (S_1)	0.2092 / 0.2885
3.80	0.0297		
3.97	0.1047	4.12 / 4.14 (S_2)	0.3514 / 0.2602
4.18	0.2720	4.15 / 4.20 (S_3)	0.2692 / 0.2711
B3			
2.76	0.0844	2.38 (S_1)	0.1124
3.64	0.1024	3.79 (S_2)	0.0058
		3.84 (S_3)	0.2311
4.52	1.4597	4.12 (S_4)	0.3825
		4.24 (S_5)	0.1082
		4.45 (S_6)	0.0051
		4.65 (S_7)	0.0968
B4			
3.23	0.0311	3.46 (S_1)	0.0101
3.49	0.1789	3.65 (S_2)	0.3726
4.14	0.1194	3.86 (S_3)	0.2262
		3.86 (S_4)	0.0172
4.20	0.6277	4.49 (S_7)	0.5391

[a] $f = 4.32 \times 10^{-8} \epsilon d a$.

Table 3. Experimental and calculated rate constants in CH₂Cl₂ using the def2-TZVP(-f) basis set.

	$k_r(\text{exp}) \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{)]}^{(a)}$	$k_r(\text{theo}) \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{)]}$ PBE0 ^(b)	$k_r(\text{theo}) \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{)]}$ B2PLYP ^(b)	$k_{nr}(\text{exp}) \times 10^8 \text{ [s}^{-1}\text{)]}^{(c)}$
B1	1.85	2.23	2.51	5.28
B2	1.06	0.99 (B2a)	0.85 (B2a)	0.14
		1.38 (B2b)	1.08 (B2b)	
B3	0.83	0.01	0.98	1.01
B4	0.01	0.04	0.04	0.62

[a] $k_r = \Phi/\tau$. [b] Using def2-TZVP(-f). [c] $k_{nr} = (1 - \Phi)/\tau$.

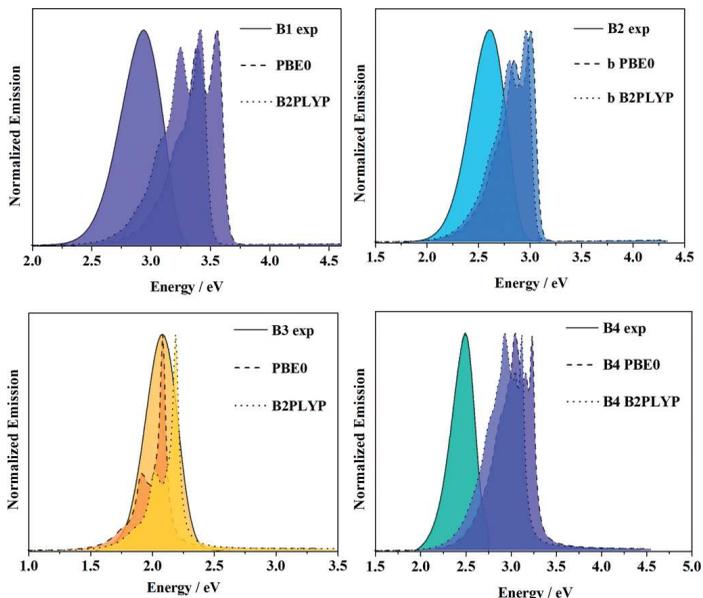


Figure 7. Experimental and predicted emission spectra using PBE0 and the B2PLYP functionals using the def2-TZVP(-f) basis. The colors of the areas represent the actual emission colors obtained from the spectra and the color matching functions.

in DFT.^[21] That particular color deviation comes from the fact that the energy gap was on the border of green and blue and the small shift induced a larger error on the color perceived. In general, the B2PLYP functional that has a fraction of MP2 correlation performed better, predicting better energy differences as expected from previous results.^[19]

2.5 Thermal and Electrochemical Properties

A thermogravimetric analysis (TGA) of **B1–B4** under nitrogen atmosphere revealed that the initial decomposition temperatures are 171, 254, 298 and 104 °C (see Figure S10). Such thermal stability indicates that all the complexes can undergo thermal treatments until at least 100 °C and that both **B2** and **B3** could even be sublimated in evaporated OLEDs. Cyclic voltammetry in CH_2Cl_2 solutions were performed to estimate the HOMO and LUMO energy levels from the oxidation and reduction potentials. Figure S11 shows the cyclic voltammograms and Table 4 summarizes the electrochemical data. Complexes **B1** and **B4** exhibited irreversible oxidation, **B2** showed a quasi-reversible oxidation and **B3** reversible oxidation peaks. It was found that the substituent effect agrees with the shifts in the UV/Vis spectra. The complex **B4**, with the electron withdrawing group, presented the lowest HOMO and LUMO energy, while **B3**, with the strongest electron donating group, had the highest HOMO and LUMO. The HOMO and LUMO energies obtained

from voltammetry agree with the tendency from DFT, also confirming the substituent effect on these orbital energies.

Table 4. Electrochemical properties of complexes **B1–B4**.

	E_{ox} [V]	E_{red} [V]	$E_{\text{HOMO}}^{\text{[a]}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}^{\text{[a]}}$ [eV]	Band gap ^[b] [eV]
B1	–	–1.69	–6.22	–3.11	3.11
B2	1.16	–	–5.96	–3.14	2.82
B3	0.54	–	–5.34	–3.07	2.27
B4	–	–1.16	–6.82	–3.64	3.20

[a] Determined from peak potentials, where $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}})$ and $E_{\text{LUMO}} = -(4.8 - E_{\text{red}})$.^[22] [b] Calculated from the onset of the absorption spectra in solution.

2.6 Electroluminescence Properties

The electroluminescence (EL) properties of the complexes were then evaluated in all solution processed devices with a simple structure: ITO/Pedot:PSS(25 nm)/TcTA:OXD-7:**BX**(25 nm)/PFNB:TEAB(35 nm)/CsF(1.3 nm)/Al(100 nm), with **BX=B1, B2** or **B3**. The thickness of the organic layers was determined with atomic force microscopy, which also presented mean surface roughness lower than 0.70 nm, see Fig. S12 in supporting information. **B4** was not used in the electroluminescent layer due to the low PLQY. A co-host system containing TcTA:OXD-7 (7:3 in Wt) as both hole and electron transport layer was conveniently

chosen according to the singlet energy levels to favor energy transfer to the guest, adequate charge carrier transport and balance inside the emitting layer (EML), as well as good thin film formation.^[23] The PFNBr:TEAB was used as an electron transporting layer (ETL). The total energy diagrams and electrical properties of the OLEDs built from **B1–B3** are presented in Figure 8 and the results are summarized in Table 5.

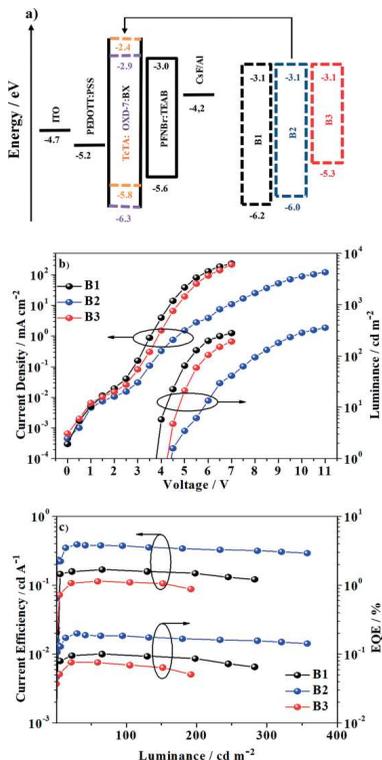


Figure 8. (a) Energy diagram and **B1–B3** OLED characteristics. (b) current density and luminance vs. voltage. (c) current efficiency and external quantum efficiency vs. luminance. The arrows indicate the y-labels corresponding to the curves.

Table 5. Electrical characterization and electroluminescence parameters for the OLEDs **B1–B3**.

	$V_{on}^{[a]}$ [V]	L_{max} [cd m^{-2}]	CE_{max} [cd A^{-1}]	EQE_{max} [%]
B1	3.80	282.30	0.17	0.10
B2	4.39	357.10	0.39	0.20
B3	4.27	191.70	0.11	0.07

[a] Defined as the voltage at which a luminance of 1 cd m^{-2} was achieved.

Devices with **B1–B3** have a turn-on potential around 4 V mainly due to the high charge injection barriers. The one con-

taining the **B2**-emitter performed best overall, which can be mainly attributed to the high PLQY, with maximum values of luminance (L), current efficiency (CE) and external quantum efficiency (EQE), 357.10 cd m^{-2} , 0.39 cd A^{-1} and 0.20 % respectively. The latter performance is superior to and more stable than some of the recently reported evaporated devices^[8,14] and it is among the best known for all solution processed devices using boron complexes up to date, if not the best (see Table S5). Usually, the TcTA:OXD-7 co-host system is ideal for phosphorescent guests, especially green and red.^[24] However, here it was found promising also for blue fluorescent guests, with good resulting efficiency. It is important to stress that the devices were processed and characterized under ambient conditions, which intrinsically reduced their performance. Atomic force microscopy images of the EML (see Figure S12) suggest that **B3** forms agglomerates, possibly due to dissolution problems and this may have impaired its performance.

The electroluminescence spectra and color coordinates of the devices at maximum luminance are presented in Figure 9. Here, the emission has bands centered at 462, 478 and 587 nm for devices with **B1**, **B2** and **B3**, respectively. The shoulder at 430 nm observed for the **B3**-device corresponds to the regular PFNBr emission.^[25] A lack of an energy barrier to block holes sometimes allows recombination in ETL and favors emission at these wavelengths. The EL peaks associated with **B2** and **B3** agree with solid-state emission while for **B1** a red shift of about 30 nm was observed. The CIE (Commission Internationale de l'Eclairage, $CIE_{x,y}$) for the devices using **B1–B3** are (0.21;0.28), (0.21;0.29) and (0.51;0.41), indicating that the compounds can be of interest for constructing white light emitting devices for lighting systems.^[26]

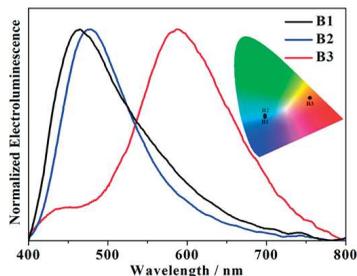


Figure 9. Normalized EL spectra and $CIE_{x,y}$ of OLEDs **B1–B3**.

3. Conclusion

The design, synthesis, and characterization of a new series of boron complexes with the HBT ligand was presented. Their emission properties could be modulated by inserting donor and acceptor groups, leading to emission in the blue, green, and red regions. Calculations in conjunction with excited state lifetime measurements confirmed that the complex with a methoxy donor group (**B2**) adopts two isomeric conformations, being a strong blue emitter with very high PLQY (0.88). These

compounds exhibited good thermal stability as well as HOMO and LUMO energy levels appropriate for application in OLEDs. Surprisingly, when casted as an emissive layer in all solution processed OLEDs prepared and characterized under ambient conditions, they demonstrated a superior performance compared to others already reported, in particular regarding the current efficiency stability. We also wish to highlight the potential of the theoretical formalism used to predict the rates, spectra, and actual fluorescence color of such complexes. This demonstrates the capability of the technique to assist molecular design by predicting photophysical properties prior to the actual synthesis.

4. Experimental Section

4.1 General Procedures

All starting materials were purchased from Aldrich, Acros, Merck, or Vetec and were used without further purification.

The measurements of carbon, hydrogen, and nitrogen percentages for ligands and the synthesized complexes were performed on a C,H,N-Perkin-Elmer 2400 elemental analyzer. The spectra in the infrared region were obtained in a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrophotometer, in the region of 4000 to 450 cm^{-1} . The method of attenuated total reflectance (ATR) was used to analyze all samples. The ^1H NMR spectra of the ligands were obtained with a Bruker FT-NMR 200 MHz spectrophotometer and a Bruker FT-NMR Ascend 400 MHz spectrophotometer. Hydrogen chemical shifts were recorded in ppm units using tetramethylsilane (TMS, $\delta = 0.00$ ppm) as internal reference and deuterated DMSO, acetone or chloroform as the solvent.

4.2 Synthesis and Characterization

All ligands used were synthesized and purified according to literature methods.^{11,20,27,28} The synthesis of the complexes **B1**, **B2**, **B3** and **B4** is described in Scheme 1. In a round-bottomed flask the corresponding hydroxybenzothiazole (1.0 mmol) and *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA, dry) (0.25 mL) were dissolved in dry dichloromethane (10.0 mL) under an inert atmosphere. Then trifluoride diethyl ether ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) (1.0 mL) was added dropwise at room temperature. Precipitation began immediately. After one hour, the resulting solid was filtered and washed with cold dichloromethane. The crude product was purified with crystallization in dichloromethane. All the complexes were characterized by infrared, ^1H NMR, ^{13}C NMR, melting point and elemental analysis. **B1** and **B3** are in agreement with the previously reports^{11,20} and the data for **B2** and **B4** is shown in Figures S1–S6.

B2: Greensolid, 72 % yield. Mp: 290.9–271.3 °C. IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ 3080, $\nu(\text{C}-\text{H})$ 2844, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1572–1485, $\nu(\text{C}-\text{N})$ 1324, $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1266–1035, $\nu(\text{B}-\text{F})$ 1060, $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ 757; ^1H NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{acetone}$) δ/ppm : 8.31 (d, 2H); 7.80 (t, 1H); 7.71 (t, 1H); 7.35 (t, 1H), 7.32 (t, 1H); 7.11 (t, 1H); 3.90 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ/ppm : 164.9, 152.8, 151.9, 150.9, 135.2, 126.9, 125.5, 122.6, 122.4, 120.2, 119.1, 118.5, 111.6, 56.1; elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{NO}_2\text{S}$: C 55.11, H 3.30, N 4.59; found C 55.00, H 3.25, N 4.49.

B4: Pale green solid, 74 % yield. Mp: 291.2–292.8 °C. IR (ATR, cm^{-1}): $\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ 3107, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1579–1484, $\nu(\text{N}=\text{O})$ 1508–1327, $\nu(\text{B}-\text{F})$ 1055, $\nu(\text{C}-\text{N})$ 841, $\delta(\text{C}-\text{H}_{\text{ar}})$ 733; ^1H NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ/ppm : 9.17 (d, 1H); 8.28 (dd, 1H); 8.16 (dd, 2H); 7.58 (td, 1H); 7.49 (td, 1H); 7.27 (d, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) δ/ppm : 161.7, 151.7, 140.5, 135.8, 128.5, 127.6, 127.1, 125.9, 124.8, 123.1, 122.6, 120.1,

118.1; elemental analysis calcd. (%) for $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{BF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: C 48.78, H 2.20, N 8.75; found C 48.63, H 2.28, N 8.46.

4.3 X-ray Data Collection and Structure Determination

The X-ray diffraction analysis was performed on a Bruker APEX II DUO diffractometer using radiation generated by a molybdenum tube ($\text{Mo-K}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å) and a graphite monochromator. During the analysis, the sample was sustained at 200K. Crystal structure was solved by direct methods and was refined by the least-squares method with complete matrix, using the programs SIR97 and SHELXL-97 respectively.^{29,30} The graphical representations of the molecular structures were generated using the program PLATON.³¹ The Supporting Information containing selected crystallographic data is available free of charge on the ACS Publications website. Full crystallographic files (including structural factors) have been deposited at the Cambridge Structural Database.

CCDC 1872766 (for **B4**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

4.4 Thermogravimetric Analysis and Cyclic Voltammetry Studies

The thermogravimetric analysis was performed with approximately 2 mg of sample in a platinum crucible, with a nitrogen flow of 100 mL min^{-1} and a heating ramp of 10 °C min^{-1} in a temperature range of 30–900 °C. The equipment used is of the brand Shimadzu, model TGA-50.

The redox behavior of the complexes was investigated by square wave voltammetry in a potentiostat-galvanostat BAS (Bioanalytical Systems, Inc) model Epsilon. A concentration of 2.5×10^{-4} mol L^{-1} in a CH_2Cl_2 solution was used under nitrogen atmosphere. Tetra-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 mol L^{-1}) was used as support electrolyte and the electrochemical cell was composed of three electrodes: work – vitreous carbon; auxiliary – platinum wire; reference – Ag/AgCl. For correction of the reference electrode, ferrocene ($E_{1/2}$ vs. NHE = 398 mV) was used.

4.5 Spectroscopic Measurements

The electronic spectra in the ultraviolet, visible and near infrared regions were obtained for all the complexes in the range of 200–800 nm in a Perkin-Elmer spectrophotometer model Lambda-750. The values of ϵ are given in $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. The emission spectra were obtained using a Varian Cary Eclipse Fluorescence spectrophotometer. The spectroscopy measurements were performed in CH_2Cl_2 solution and solid state using PMMA matrix containing 10 % **B1–B4**. The analyses were performed using spectroscopic grade solvents, substrates and quartz cuvettes with a capacity of 1 mL and 1.00 cm of optical path at 25 °C. Absolute quantum yields (Φ) were made using a Hamamatsu Photonics Absolute Quantum Yield Measurement System model c9920–02G which is based on the integrating sphere method.

Singlet-excited state photoluminescence decay curves were recorded using the time-correlated individual photon counting method of a FluoTime 200 (PicoQuant) spectrometer. The excitation was promoted using a 401 nm pulsed diode laser with repeating rates ranging from 5.0 to 20 MHz. Photoluminescence was collected perpendicular to the excitation and passed through a polarizer adjusted at the magic angle. The detection system consists of a monochromator and a multi-channel base photomultiplier (Hamamatsu R3809U-50). Lifetimes were obtained by fitting a convolution of the instrument's response function and a sum of exponentials to the fluorescence data using the FluoFit® software. The residual plots and the chi-square (χ^2) were used to accurately determine the quality of the accessories during the analysis procedure.

4.6 Theoretical Methods

Geometry optimizations of complexes **B1–B4** were carried out in vacuo, using the Orca 4.0.1 software package^[32] at the DFT level using the PBE0^[33,34] functional and the def2-TZVP(-f) basis set for all atoms.^[35–37] Dispersion effects were included using Grimme's D3 correction with Becke–Johnson (BJ)^[38,39] damping. The RIJCOSX algorithm^[40,41] was employed to accelerate the evaluation of the functionals, using the resolution of identity approximation for the Coulomb part (RIJ), and the chain of spheres approach for the Fock exchange (COSX). RIJCOSX requires the specification of an auxiliary basis set for the Coulomb part and that of a numerical integration grid for the exchange part discussed elsewhere.^[40,41] The vibrational frequencies computed on the optimized geometries of the complexes included no imaginary ones. TD-DFT was employed to obtain the first 10 singlet excited states, using the same calculation protocol to optimize the geometry and calculate the Hessian of the first excited state. Single point calculations using the B2PYP functional were also performed^[42] for the excitation energies, since it is supposed to give better results,^[39] which was actually corroborated here as well. Images of the complex geometries were obtained using the Chemcraft program.^[43]

In order to calculate the rates, the path integral approach recently developed and implemented by us in the ORCA_ESD module^[19] was employed, using PBE0 Hessians and geometries for the ground and excited states in all cases. The line width was set to 300 cm⁻¹ and the default Lorentzian line shape was used to achieve a better fit to experimental data. Also, all frequencies below 300 cm⁻¹ were removed. The default options were used for all the other parameters. In order to include solvent effects in the excited state energies, the linear response conductor-like polarizable continuum model (LR-CPCM) was used while the regular CPCM was employed for the ground state. Since in the case of fluorescence, we already start at a properly solvated excited state, the actual dielectric constant of the medium was used in the energy correction expression instead of the square of the refractive index, as an approximation to the slow relaxation time. The colors were obtained from the spectra using the SPECTOCOLOR software, also developed by one of us locally. It uses analytic formulations of the CIE color matching functions^[44] to convert from spectroscopic data to several color spaces and can be obtained free of charge from <https://github.com/bersouza/spectocolor>.

4.7 OLED Device Fabrication

The OLEDs were prepared in ambient conditions on glass substrates coated with ITO (Delta technologies Co, 4–8 Ω) previously etched and cleaned in a detergent solution, deionized water, acetone and 2-propanol, sequentially in an ultrasonic bath. The cleaned ITO glass was treated with UV/ozone for 5 min to adjust the work function and improve wetting. A film with 25 nm of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) was spin-cast and then annealed at 160 °C for 30 min as hole-injection layer. Then the 25 nm-thick EML composed of Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) and 1,3-bis[2-(4-*tert*-butylphenyl)-1,3,4-oxadiaz-5-yl]benzene (OXD-7) TCTA:OXD-7 (7:3) co-host were dissolved in trichloroethylene with 4 wt.-% of emitter B1–B3 complexes previously optimized, and was spin-coated and annealed at 60 °C for 10 min. Afterward, a 35 nm-thick ETL containing poly[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimethyl)-*N*-ethylammonium)propyl)-2,7-fluorene]-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene) dibromide (PFNB) and tetraethylammonium bromide (TEAB) PFNB:TEAB (10:3) dissolved in methanol/water (8:2) was spin-coated and annealed at 60 °C for 10 min.^[45] Finally, 1.3 nm of cesium fluoride (CsF) as inject electron layer (IEL) and 100nm of Al as cathode was deposited in a high-vacuum thermal deposi-

tion system at a rate of 0.1 and 1.0 Å s⁻¹ at a base pressure of 1 × 10⁻⁶ Torr, respectively. The active area for all devices was about 4 mm² and the final device structure was ITO/Pedot:PSS (25 nm)/TcTA:OXD-7:**BX** (25 nm)/PFNB:TEAB(35 nm)/CsF (1.3 nm)/Al (100 nm) with **BX=B1, B2 or B3**.

The full characterization of the devices was realized using a Keithley Model 2400 source and a Hamamatsu Photonics Absolute Quantum Yield Measurement System model c9920-02G at ambient conditions without encapsulation. The thickness and morphological aspects of the thin films were determined with a Nanosurf Flex AFM, operating in tapping mode under ambient conditions with a scanning rate of 1.0 Hz and 512 × 512 pixels.^[46]

Acknowledgments

The authors are grateful to CNPq (Proj. Univ. 401028/2016-0), FINEP, CAPES, FAPESC, INCT-INEO, H (OCTA, #778158), and the Max Planck Gesellschaft for financial support. We are also grateful to Prof. Fernando R. Xavier for the ¹³C NMR measurements.

Keywords: Boron · Luminescence · Theoretical modeling · Blue emitters · Solution processed OLEDs · Density functional calculations

- [1] H. Kuma, C. Hosokawa, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034201.
- [2] S. Lee, B. Kim, H. Jung, H. Shin, H. Lee, J. Lee, J. Park, *Dyes Pigment.* **2017**, *136*, 255–261.
- [3] T. M. H. Vuong, J. Weimerskirch-Aubatin, J. Lohier, N. Bar, S. Boudin, C. Labbé, F. Gourbilleau, H. Nguyen, T. T. Dang, D. Villemin, *New J. Chem.* **2016**, *40*, 6070–6076.
- [4] Z. Zhang, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Wang, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 127–134.
- [5] V. S. Sadu, H.-R. Bin, D.-M. Lee, K.-I. Lee, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 242.
- [6] D. B. Diaz, A. K. Yudin, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 731–742.
- [7] D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziesel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290–2310; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322.
- [8] D. Suresh, F. Ferreira, P. S. Lopes, C. S. B. Gomes, P. Krishnamoorthy, A. Charas, D. Vila-Viçosa, J. Morgado, M. J. Calhorda, A. L. Maçanita, P. T. Gomes, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15603–15620.
- [9] Y.-T. Shiu, Y.-T. Chen, W.-K. Lee, C.-C. Wu, T.-C. Lin, S.-H. Liu, P.-T. Chou, C.-W. Lu, I.-C. Cheng, Y.-J. Lien, Y. Chi, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 1452–1462.
- [10] M. Santra, H. Moon, M.-H. Park, T.-W. Lee, Y. K. Kim, K. H. Ahn, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9886–9893.
- [11] Q. D. Liu, M. S. Mudadu, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 143–154.
- [12] Y. Liu, J. Guo, H. Zhang, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 182–184; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 190.
- [13] M. Sassi, N. Buccheri, M. Rooney, C. Botta, F. Bruni, U. Giovannella, S. Brovelli, L. Beverina, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 34096.
- [14] D. Suresh, C. S. B. Gomes, P. S. Lopes, C. A. Figueira, B. Ferreira, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, M. T. Duarte, A. Charas, J. Morgado, D. Vila-Viçosa, M. J. Calhorda, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9133–9149.
- [15] D.-H. Kim, A. D'Aléo, X. K. Chen, A. D. S. Sandanayaka, D. Yao, L. Zhao, T. Komino, E. Zaborova, G. Canard, Y. Tsuchiya, E. Choi, J. W. Wu, F. Fages, J. L. Brédas, J. C. Riberrie, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2018**, *12*, 98–104.
- [16] D. Suresh, P. S. Lopes, B. Ferreira, C. A. Figueira, C. S. B. Gomes, P. T. Gomes, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, M. T. Duarte, A. Charas, J. Morgado, M. J. Calhorda, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4126–4140.
- [17] Y. Zhou, J. W. Kim, M. J. Kim, W.-J. Son, S. J. Han, H. N. Kim, S. Han, Y. Kim, C. Lee, S.-J. Kim, D. H. Kim, J.-J. Kim, J. Yoon, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1272–1275.
- [18] J. S. García, F. Maschietto, M. Campetella, I. Ciopini, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 375–382.
- [19] B. de Souza, F. Neese, R. Izsák, *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 034104.
- [20] X. Li, Y.-A. Son, *Dyes Pigment.* **2014**, *107*, 182–187.
- [21] C. A. Guido, S. Knecht, J. Kongsted, B. Mennucci, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 2209–2220.

- [22] I. Seguy, P. Jolinat, P. Destruel, J. Farenc, R. Mamy, H. Bock, J. Ip, T. P. Nguyen, *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5442–5448.
- [23] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, S. Sahoo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974–3002.
- [24] K. S. Yook, J. Y. Lee, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4218–4233.
- [25] S. Ohisa, T. Kato, T. Takahashi, M. Suzuki, Y. Hayashi, T. Koganezawa, C. R. McNeill, T. Chiba, Y.-J. Pu, J. Kido, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 17318–17326.
- [26] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüsse, K. Leo, *Rev. Mod. Phys.* **2013**, *85*, 1245–1293.
- [27] J. Massue, D. Frath, G. Ulrich, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 230–233.
- [28] A. K. Chakraborti, S. Rudrawar, K. B. Jadhav, G. Kaur, S. V. Chankeshwara, *Green Chem.* **2007**, *9*, 1335–1340.
- [29] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [30] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [31] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D* **2009**, *65*, 148–155.
- [32] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [35] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [36] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [37] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [38] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [39] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [40] R. Izsák, F. Neese, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 094111.
- [41] R. Izsák, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 144105.
- [42] S. Grimme, F. Neese, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154116.
- [43] www.chemcraftprog.com.
- [44] C. Wyman, P. Sloan, P. Shirley, *J. Comput. Graph. Technol. (JCGT)* **2013**, *2*, 1–11.
- [45] Y. Tian, X. Xu, J. Wang, C. Yao, L. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 8631–8638.
- [46] G. E. Nunes, A. L. Sehnem, I. H. Bechtold, *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 205–210.

Received: March 7, 2019