

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA**

**FLUORESCÊNCIA ATRASADA ATIVADA TERMICAMENTE:  
CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E APLICAÇÃO DE MOLÉCULA  
ORGÂNICA ASSIMÉTRICA**

**Carlos Augusto da Silva Leão**

**Itajubá  
2024**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA**

**Carlos Augusto da Silva Leão**

**FLUORESCÊNCIA ATRASADA ATIVADA TERMICAMENTE:  
CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E APLICAÇÃO DE MOLÉCULA  
ORGÂNICA ASSIMÉTRICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física  
como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em  
Física.

**Área de Concentração: Fotofísica Molecular**

**Orientador: Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior**

**Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta**

**Itajubá**

**2024**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
FÍSICA**

**FLUORESCÊNCIA ATRASADA ATIVADA TERMICAMENTE:  
CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E APLICAÇÃO DE MOLÉCULA  
ORGÂNICA ASSIMÉTRICA**

**Carlos Augusto da Silva Leão**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 25 de setembro  
de 2024, conferindo ao autor o título de **Mestre em Física**.

***Banca Examinadora:***

Prof. Dr. Alexandre Marletta  
Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa  
Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Silésia de Fátima Curcino da Silva

**Itajubá**

**2024**

---

Carlos Augusto da Silva Leão

Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente: Caracterização Fotofísica e Aplicação de Molécula Orgânica Assimétrica/

Carlos Augusto da Silva Leão. – Itajubá, UNIFEI, 2024-  
96 p.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Dissertação (Mestrado)

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Programa de pós-graduação em Física, 25 de setembro de 2024.

1. Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (TADF). 2. Transferência de Carga (CT). 4. Cruzamento Intersistema (ISC). 4. Diodos Emissores de Luz (OLEDs). 5. Caracterização Fotofísica. I. Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior. II. Universidade Federal de Itajubá. III. Instituto de Física e Química. IV. Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente: Caracterização Fotofísica e Aplicação de Molécula Orgânica Assimétrica.

---

Carlos Augusto da Silva Leão

**FLUORESCÊNCIA ATRASADA ATIVADA TERMICAMENTE:  
CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA E APLICAÇÃO DE MOLÉCULA  
ORGÂNICA ASSIMÉTRICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-  
Graduação em Física como parte dos requisitos  
para obtenção do Título de Mestre em Física.

---

**Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Júnior**  
Orientador

---

**Prof. Dr. Alexandre Marletta**  
Coorientador

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Silésia de Fátima Curcino da Silva**  
Examinador Externo

---

**Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa**  
Examinador Interno

**Itajubá**  
**2024**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha mais profunda e sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior. Sua dedicação incansável, entusiasmo contagiante e confiança inabalável em mim foram fontes constantes de inspiração e motivação ao longo de toda essa jornada. Sou imensamente grato pela sua mentoria, pelo acompanhamento cuidadoso e pelo valioso conhecimento compartilhado, que foram fundamentais para meu crescimento acadêmico e desenvolvimento pessoal. Sua orientação foi um verdadeiro farol, guiando-me tanto na Física quanto na vida. Agradeço de coração por todas as lições, que levarei comigo para sempre.

Agradeço a minha colega de laboratório e grande amiga Rita de Cássia Barbosa, pela convivência harmoniosa e pelo companheirismo que compartilhamos ao longo de nossa rotina de dois anos.

Gostaria de expressar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Andrew P. Monkman e ao Prof. Dr. Fernando B. Dias por me receberem cordialmente em seu grupo de pesquisa Organic Electroactive Materials (OEM) na Durham University, proporcionando-me uma valiosa experiência internacional. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Fernando B. Dias pela orientação, pelos ensinamentos, pelas conversas enriquecedoras, pela dedicação e pelo suporte contínuo durante as pesquisas que realizei durante o período em que estive lá. Sua contribuição foi fundamental para o meu desenvolvimento acadêmico profissional.

Agradeço ao Professor Zhongjie Ren, do College of Materials and Engineering, Beijing University of Chemical Science Technology, Beijing, China, pela sua colaboração na síntese da molécula que possibilitou o desenvolvimento desta dissertação.

Agradeço aos nossos colaboradores que tornaram este trabalho possível. Ao grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa (LPSP) na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), pela orientação, suporte e pela constante troca de conhecimentos que enriqueceram meu percurso acadêmico. E agradeço ao grupo de pesquisa do Prof. Dr. Alexandre Marletta (GEM) na Universidade Federal de Uberlândia (UFU), por sua valiosa contribuição e colaboração científica.

Agradeço aos meus amigos e ao pessoal da casa onde resido, que tornaram minha jornada mais leve e agradável. Em especial, agradeço ao Ricardo Fernandes, Luiz Martins e Luan Martins pelas risadas e pelos momentos inesquecíveis comigo.

Agradeço a Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Diretoria de Pesquisa, ao Programa de Pós Graduação em Física pela oportunidade de realização deste trabalho.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida, aos projetos FAPEMIG: APQ-00052-21, APQ-04537-22, APQ-00144-24 e UNIFEI-PIDI262-2022 e CNPq pelos recursos científicos e financeiros.

E por último agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional e pela educação/formação dada, aos dois o meu maior obrigado.

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”(Leonardo da Vinci)*

## RESUMO

A dissertação explora e caracteriza as propriedades fotofísicas de um emissor assimétrico de Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (*TADF*), incluindo a caracterização elétrica para produção de um Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*OLED*), cuja molécula estudada é composta por *fenoxazina*, como doadora, e *dibenzotiofeno – S,S – dióxido (DBZ)*, como aceitadora. O estudo fotofísico possibilitou o desenvolvimento de um *OLED*, destacando-se o efeito *TADF*, fundamental para maximizar a eficiência dos *OLEDs*, extrapolando o limite estatístico de spin. Este mecanismo envolve o cruzamento intersistemas, que permite a conversão de elétrons dos estados tripletos excitados, não radiantes para estados singletos radiantes, sendo necessário minimizar a diferença de energia,  $\Delta E_{ST}$ , entre esses estados. Com isso, o mecanismo *TADF* capta os estados tripletos, possibilitando que os *OLEDs* baseados neste efeito alcancem uma eficiência quântica interna (*IQE*) próxima de 100%. A notável eficiência do *TADF* é atribuída ao arranjo quase perpendicular entre as unidades doadora (*D*) e aceitadora (*A*), assim como ao alinhamento quase isoenergético, na ordem de energia de ( $K_B T$ ), entre o conjunto de estados: de transferência de carga (*CT*) com os estados tripletos locais. As investigações experimentais compreendem medidas fotofísicas em estado estacionário e com resolução temporal, incluindo a aquisição de espectros resolvidos no tempo realizadas tanto em soluções quanto no estado sólido. Experimentos conduzidos em função da temperatura permitiram observar os efeitos térmicos sobre a fluorescência atrasada e a dinâmica dos estados tripletos e singletos. Esta abordagem empírica levou à identificação de princípios-chave de design e arquiteturas moleculares que facilitam a colheita eficiente dos estados tripletos e dos processos de cruzamento intersistemas reversos.

Palavras Chave: Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (*TADF*), Transferência de Carga (*CT*), Diodos Orgânicos Emissores de Luz (*OLED*), Cruzamento Intersistemas (*ISC*), Caracterização Fotofísica.

## ABSTRACT

The dissertation explores and characterizes the photophysical properties of an asymmetric emitter of Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF), including electrical characterization for the production of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The studied molecule is composed of phenoxazine as the donor and dibenzothiophene-S,S-dioxide (DBZ) as the acceptor. The photophysical study enabled the OLED development, emphasizing the *TADF* effect, which is crucial for maximizing the efficiency of OLEDs by surpassing the statistical spin limit. This mechanism involves the intersystem crossing rates, which enables the excited electrons conversion from non-radiative triplet excited states to radiative singlet states, which requires the energy difference minimization,  $\Delta E_{ST}$ , between these states. Consequently, the *TADF* mechanism captures triplet states, allowing OLEDs based on this effect to achieve an internal quantum efficiency (*IQE*) close to 100%. The remarkable efficiency of *TADF* is attributed to the near-perpendicular arrangement between the donor (*D*) and acceptor (*A*) units, as well as the near-isoenergetic alignment, on the order of energy of ( $K_B T$ ), between the charge transfer (*CT*) states and the local triplet states. The experimental investigations comprise steady-state and time-resolved photophysical measurements, including time-resolved spectra acquisition conducted both in solutions and in the solid state. Temperature-dependent experiments allowed the observation of thermal effects on delayed fluorescence and the dynamics of triplet and singlet states. This empirical approach led to the identification of key design principles and molecular architectures that facilitate efficient triplet state harvesting and reverse intersystem crossing processes.

Keywords: Thermally Activated Delayed Fluorescence (*TADF*), Charge Transfer (*CT*), Organic Light-Emitting Diodes (*OLEDs*), Intersystem Crossing, Photophysical Characterization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Aplicações de OLEDs <sup>19,20</sup> .....   | 22 |
| Figura 2: Estrutura de emissores de primeira geração de OLEDs <sup>21</sup> .....  | 23 |
| Figura 3: Estrutura de emissores de segunda geração de OLEDs <sup>21</sup> .....   | 23 |
| Figura 4: Estrutura de emissores de terceira geração de OLEDs <sup>21</sup> .....  | 24 |
| Figura 5: Representação das bandas de energia de um material isolante, cujo $E_g$ é superior a 3 eV; b) Elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, onde o $E_g \leq 3$ eV, dando origem a lacunas na banda de valência; c) Elétrons se movendo livremente na banda de condução em sólido condutor, cujo $E_g \approx 0$ . (Adaptada <sup>32</sup> ) .....  | 27 |
| Figura 6: Esquema de distribuição dos níveis de energia com relação ao comprimento de conjugação <sup>35</sup> .....   | 30 |
| Figura 7: Representação da hibridização do carbono <sup>37</sup> .....   | 31 |
| Figura 8: a) Estrutura química do poli(p-fenileno vinileno) PPV, evidenciando a alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, incluindo anéis aromáticos; b) Representação das ligações $\sigma$ e dos orbitais p, destacando a deslocalização eletrônica responsável pela formação das ligações $\pi$ ; c) Diagrama dos níveis de energia dos orbitais $\sigma$ e $\pi$ , ilustrando a excitação óptica entre os orbitais ligantes $\pi$ (HOMO) e não ligantes $\pi^*$ (LUMO) <sup>39</sup> ..... | 32 |
| Figura 9: Monômeros de alguns polímeros semicondutores. Em todos, podemos observar a alternância entre ligações duplas e simples <sup>41</sup> .....   | 34 |
| Figura 10: a) Diagrama esquemático de uma amostra representando os raios incidentes, refletido, espalhado e transmitido. (b) feixe de fóton, de raio r, propagando em direção da partícula de raio R. (c) representação esquemática da seção de choque <sup>43</sup> .....   | 36 |
| Figura 11: Diagrama esquemático de uma porta amostra (cubeta) contendo uma amostra de concentração [C]: a) parte lateral, onde os feixes incidentes e transmitidos estão sendo representado; b) Perspectiva frontal, de área transversal $S_0$ e de seção de choque $\sigma$ <sup>43</sup> .....   | 37 |
| Figura 12: Representação do deslocamento Stokes <sup>46</sup> .....  | 39 |
| Figura 13: Os níveis vibracionais em coordenadas nucleares R do poço potencial de Morse .....  | 39 |
| Figura 14: Diagrama de Franck-Condon representado pelas transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado. As regiões sombreadas representam as regiões vibracionais <sup>47</sup> .....   | 40 |
| Figura 15: Diagrama de Jablonski e suas especificações ópticas e eletrônicas .....   | 41 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 16: Esquemas dos tempos característicos dos processos eletrônicos.....   | 43 |
| Figura 17: Representação esquemática do mecanismo de eletroluminescência em OLEDs: fluorescência, limitada até 25% de EQI. (Adaptada <sup>39</sup> ).....   | 47 |
| Figura 18: Representação esquemática do mecanismo de eletroluminescência em OLEDs: fosforescência, pode atingir até 100% de EQI <sup>39</sup> .....   | 48 |
| Figura 19: Estrutura molecular dos grupos doador (azul) e aceitador (vermelho), destacando diferentes arranjos moleculares para moléculas de TADF <sup>69</sup> .....   | 48 |
| Figura 20: Representação simplificada dos níveis eletrônicos de energia e constantes envolvidos no mecanismo cinético do TADF. ....   | 49 |
| Figura 21: Design de moléculas (D-A) para emissão baseada em TADF, com uma representação esquemática da divisão do nível de energia, impulsionada pela equação de energia de troca <sup>85</sup> .....  | 52 |
| Figura 22: Mecanismo de emissão: TTA <sup>39</sup> .....  | 53 |
| Figura 23: Representação da uma estrutura de um OLED <sup>89</sup> .....  | 53 |
| Figura 24: Diagrama esquemático e simplificado da estrutura de um OLED. Da esquerda para a direita, estão representados o cátodo (Cat), a camada transportadora de elétrons (CTE), a camada emissora (CE), a camada transportadora de buracos (CTB) e, por fim, o ânodo (An). A seta vertical indica os níveis de energia em elétron-volts (eV), mostrando a movimentação das cargas através das camadas do dispositivo <sup>68</sup> ..... | 54 |
| Figura 25: Plano de cromaticidade do espaço de cores <sup>93</sup> .....  | 55 |
| Figura 26: a) Estrutura molecular da Fenoxazina-DBZ; b) Estrutura 3D estabilizada. .  | 57 |
| Figura 27: Balança analítica, utilizado para pesagem das amostras.....  | 57 |
| Figura 28: Soluções homogêneas sobre o agitador magnético. ....   | 58 |
| Figura 29: Estrutura do Zeonex.....   | 59 |
| Figura 30: Fotografia do equipamento de Spin Coating, b) Método Spin Coating de produção de filmes fino polimérico <sup>95</sup> .....  | 60 |
| Figura 31: a) Foto do equipamento utilizado para as medidas de abs; b) Representação esquemática do funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis.....  | 62 |
| Figura 32: Fotografia do Fluorolog utilizado para realização das medidas; b) Esquema experimental do equipamento.....   | 63 |
| Figura 33: a) Fotografia do criostato; b) Diagrama experimental do criostato <sup>71</sup> .....  | 64 |
| Figura 34: Cubeta que permite a remoção do oxigênio para medida em solução. ....  | 65 |
| Figura 35: Processo de degaseificação da solução.....   | 66 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 36: a) Fotografia do caminho óptico para obter a PL resolvida no tempo e do esquema experimental do equipamento.....  | 66 |
| Figura 37: Representação de uma curva de decaimento da fotoluminescência resolvida no tempo. ....  | 67 |
| Figura 38: Fotografia do equipamento utilizado para a medições de PLQY. ....   | 68 |
| Figura 39: a) Ajuste linear dos dados experimentais obtidos para a absorção da solução de clorofórmio, obtidos em 290,98 nm em função da concentração; b) Espectros de absorção em diferentes concentrações; c) Espectros de Absorção em função do coeficiente de absorvidade $\epsilon$ ..... | 70 |
| Figura 40: Espectro de absorção da Ren-46 e das unidades individuais, com o aceitante em azul e o doador em vermelho.....  | 71 |
| Figura 41: Espectros de absorção em função das polaridades dos solventes. ....   | 72 |
| Figura 42: Propriedades Ren-46, ABS, PL e PLQY. ....   | 73 |
| Figura 43: Espectro da emissão da PL em vácuo e em ar. ....  | 74 |
| Figura 44: a) PL em função da temperatura, b) Espectro normalizado e c) PL integrada pelo inverso da temperatura.....  | 75 |
| Figura 45: Espectros de Php das unidades individuais e do estado CT da unidade D-A, juntamente com o diagrama dos níveis de energia, obtido através da linha tangente traçada nos espectros.....   | 76 |
| Figura 46: Espectro de PL e DF das unidades individuais D e A e do conjunto D-A a) 290 K; b) Espectros correspondentes a 80 K.....   | 77 |
| Figura 47: Decaimento da curva da Ren-46 em função da temperatura; a) Em filme fino na matriz de Zeonex; b) Em solução de tolueno; c) Em solução de THF; d) Comparação do decaimento espectral em 320K nas três matrizes utilizadas: Matriz de Zeonex, solução de Tolueno e em THF.....        | 79 |
| Figura 48: Diagrama que representa a distância entre os estados CT, 3D e 3A, em função do meio inserido. ....  | 80 |
| Figura 49: Espectro normalizada da razão DF/PF em temperatura ambiente. ....   | 81 |
| Figura 50: Espectro normalizado resolvido no tempo da Ren-46 na matriz de Zeonex a 320 K, mostrando a região de análise de PF e DF. b) Espectro normalizado a 80 K, mostrando a região de análise de PF, DF e Php. ....  | 82 |
| Figura 51: Espectro normalizado em solução de tolueno; a) a 290 K e b) em 180 K. ...   | 83 |
| Figura 52: Dependência da potência de excitação da fluorescência atrasada integrada em filme na matriz de Zeonex. ....   | 83 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 53: Espectro de voltametria cíclica da Ren-46.....  | 85 |
| Figura 54: Diagrama de energias do OLED com as camadas de transporte de energia.   | 86 |
| Figura 55: a) Gráfico de corrente por voltagem; b) EQE versus a Voltagem e c) Imagem do protótipo fabricado de OLED do material Ren-46. .... | 86 |

## **LISTA DE TABELAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1: Tipos de luminescência. ....  | 35 |
| Tabela 2: Tempo médio característico dos processos do sistema singleto e tripleto. .... | 42 |

## LISTA DE ABREVIATURAS

|                      |   |
|----------------------|---|
| <i>A</i>             | Aceitador   |
| <i>AgCl</i>          | Cloreto de Prata                                    |
| <i>Al</i>            | Alumínio  |
| <i>CE</i>            | Camada emissora                                     |
| <i>CTB</i>           | Camada Transportadora de Buracos                    |
| <i>CTE</i>           | Camada Transportadora de Elétrons                   |
| <i>DBZ</i>           | Dibenzotiofeno-S,S Dióxido                          |
| <i>D</i>             | Doador  |
| <i>DCM</i>           | Diclorometano                                       |
| <i>DF</i>            | Fluorescência Atrasada                              |
| <i>E<sub>g</sub></i> | Gap de Energia                                      |
| <i>EL</i>            | Eletroluminescência                                 |
| <i>EQE</i>           | Eficiência Quântica Externa                         |
| <i>GaAs</i>          | Arsenieto de Gálio                                  |
| <i>HOMO</i>          | Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia      |
| <i>IC</i>            | Conversão Interna                                   |
| <i>IQE</i>           | Eficiências Quânticas Internas                      |
| <i>InP</i>           | Fosfeto de índio                                    |
| <i>ISC</i>           | Cruzamento Intersistema                             |
| <i>ITO</i>           | Óxido de Índio e Estanho                            |
| <i>LiF</i>           | Fluoreto de Lítio                                   |
| <i>LUMO</i>          | Orbital Molecular Não Ocupado de Mais Baixa Energia |
| <i>NPB</i>           | N,N'-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)benzidine |
| <i>OFETs</i>         | Transistores Orgânicos de Efeito de Campo           |
| <i>OLEDs</i>         | Diodos Orgânicos Emissores de Luz                   |
| <i>OPVs</i>          | Fotovoltaicos Orgânicos                             |
| <i>Php</i>           | Fosforescência                                      |
| <i>PF</i>            | Fluorescência Imediata                              |
| <i>PLQY</i>          | Eficiência Quântica de Fotoluminescência            |
| <i>rISC</i>          | Cruzamento Intersistemas reversos                   |
| <i>S<sub>n</sub></i> | Estado Excitado Singlete                            |
| <i>S<sub>0</sub></i> | Estado Fundamental                                  |

|                 |  |
|-----------------|--|
| <i>SOC</i>      | Acoplamentos Spin-Órbita                                       |
| <i>SSA</i>      | Aniquilação Singleto-Singleto                                  |
| <i>STA</i>      | Aniquilação Singleto-Tripleto                                  |
| <i>TADF</i>     | Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente                    |
| <i>TCTA</i>     | Tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine                              |
| <i>THF</i>      | Tetraidrofurano  |
| $T_n$           | Estado Excitado Tripleto                                       |
| <i>TPBi</i>     | 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole) |
| <i>TTA</i>      | Aniquilação Tripleto-Tripleto                                  |
| <i>Uv – Vis</i> | Ultravioleta Visível   |

# Sumário

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 20 |
| <b>1 Fundamentação Teórica</b> .....   | 26 |
| <b>1.1 Semicondutores</b> .....  | 26 |
| <b>1.2 Semicondutores orgânicos</b> .....  | 29 |
| <b>1.3 Luminescência</b> .....   | 34 |
| <b>1.4 Lei de Beer - Lambert</b> .....   | 35 |
| <b>1.5 Deslocamento Stokes</b> .....   | 38 |
| <b>1.6 Diagrama de Jablonski: Transições entre os estados eletrônicos</b> .....      | 40 |
| <b>1.7 Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (TADF)</b> .....                  | 44 |
| <b>1.8 Aniquilação Tripleto-triplete (TTA)</b> .....                                 | 52 |
| <b>1.9 Dispositivos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs)</b> .....                     | 53 |
| <b>2 Procedimentos Experimentais</b> .....   | 56 |
| <b>2.1 Material de Estudo: Ren-46</b> .....  | 56 |
| <b>2.2 Preparado das Soluções</b> .....  | 57 |
| <b>2.3 Preparo dos substratos de quartzo</b> .....                                   | 58 |
| <b>2.4 Preparo dos Filmes por Spin Coating</b> .....                                 | 59 |
| <b>3 Técnicas Experimentais</b> .....  | 61 |
| <b>3.1 Espectroscopia óptica de Absorção UV-Vis</b> .....                            | 61 |
| <b>3.2 Fotoluminescência em Estado Estacionário e em Função da Temperatura</b> .     | 62 |
| <b>3.3 Desgaseificação do oxigênio em solução</b> .....                              | 65 |
| <b>3.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo</b> .....                                | 66 |
| <b>3.5 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY)</b> .....                     | 67 |
| <b>4 Resultado e discussão:</b> .....  | 69 |
| <b>4.1 Análise Fotofísica: Absorção e Fluorescência em Estado Estacionário</b> ..... | 69 |
| <b>4.2 Espectro resolvido no Tempo:</b> .....  | 78 |
| <b>4.3 Caracterização do OLED:</b> .....   | 84 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| <b>5 Conclusão:</b> .....   | 87 |
| <b>6 Referências:</b> ..... | 88 |

## INTRODUÇÃO

Em 1987, os cientistas Tang e VanSlyke delinearam pioneiramente o protótipo inaugural de um dispositivo eletroluminescente (EL) orgânico de multicamadas<sup>1</sup>. Este feito marcante representou um avanço significativo no campo da eletrônica orgânica, sinalizando o início de uma era promissora para a tecnologia de displays.

Assim, os avanços pioneiros de Tang e VanSlyke, na década de 1980, forneceram a base para a evolução que culminou na premiação do Nobel de Química em 2000. Nesse marco significativo o físico Alan J. Heeger e aos químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa, foram agraciados com o Prêmio Nobel por suas notáveis contribuições para o desenvolvimento e descoberta de polímeros semicondutores<sup>2</sup>. A importância fundamental desse Nobel reside na transformação paradigmática que provocou nos materiais empregados na eletrônica. Até então, os polímeros convencionais, também conhecidos como polímeros não condutores ou isolantes, eram amplamente utilizados na indústria, como plásticos, borrachas, fibras sintéticas, resinas e adesivos. Estes polímeros, formados por estruturas monoméricas ligadas por meio de ligações covalentes, resultam em estruturas tridimensionais que podem ser rígidas ou flexíveis, mas não conduzem eletricidade. Em contraste, os semicondutores orgânicos, caracterizados por cadeias moleculares conjugadas, permitem a mobilidade eletrônica dos elétrons ao longo da cadeia, conferindo-lhes a capacidade de conduzir corrente elétrica<sup>3</sup>. Essa propriedade única amplia suas aplicações em diversos campos, como eletroquímica, eletrônica orgânica, revestimentos condutores e sensores, consolidando esses novos materiais orgânicos como substitutos promissores dos semicondutores tradicionais. Este avanço não apenas redefiniu os limites da eletrônica, mas também estabeleceu novos padrões de eficiência e versatilidade para os materiais empregados na era tecnológica atual.

Durante a maior parte do século XX, foi observado um panorama de pesquisa e desenvolvimento intensos em semicondutores, concentrando-se principalmente em materiais inorgânicos, como silício, germânio e acetato de gálio, por exemplo. Essa prioridade era justificada pelas propriedades estáveis, isolamento elétrico, estrutura cristalina e confiabilidade desses materiais, que desempenharam um papel essencial no avanço da indústria eletrônica e de semicondutores. Esses materiais, em especial o silício, emergiram como os protagonistas na fabricação de dispositivos eletrônicos, como transistores, circuitos integrados, como exemplo<sup>4</sup>. Contudo, conforme a tecnologia progride, desafios começaram a surgir, como a necessidade de miniaturização crescente

dos dispositivos e a busca por materiais mais flexíveis para se adaptar às demandas emergentes. Nesse contexto, os semicondutores orgânicos emergiram como uma nova classe de materiais, sendo investigados por apresentarem propriedades ópticas e eletrônicas semelhantes às dos semicondutores tradicionais. A principal vantagem desses novos materiais está na capacidade de produzir dispositivos na forma de filmes finos e ultrafinos a um custo consideravelmente baixo. Essa característica os torna alvo de grande interesse tanto no âmbito tecnológico, especialmente para dispositivos optoeletrônicos e eletrônicos, isso engloba, por exemplo, transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), fotovoltaicos orgânicos (OPVs) e biosensores<sup>5</sup>. Quanto no contexto da ciência dos materiais, abrange um número notável estudo nas áreas como estruturas eletrônicas, transporte e transferência de energia, assim como as propriedades fotoluminescentes e formação de filmes finos, que são de fundamental importância para compreender as transições ópticas nestes materiais<sup>3,4,6-8</sup>.

Apesar dos notáveis avanços nas últimas décadas, é crucial destacar a presença de desafios significativos na busca por materiais que impulsionem o desenvolvimento de dispositivos a base de OLEDs que sejam mais duráveis e eficientes. Esses desafios incluem a necessidade de criar materiais com elevado rendimento quântico de emissão, e com a possibilidade a emissão de cores monocromáticas, com foco especial em compostos estáveis para emissão de luz na região azul<sup>9</sup>. Garantir a estabilidade e durabilidade dos materiais utilizados nos OLEDs sendo essencial para prolongar a vida útil dos dispositivos. Desafios também surgem na arquitetura dos dispositivos OLEDs relacionados à instabilidade térmica e química dos substratos flexíveis, bem como à degradação dos materiais, especialmente nos emissores de luz, uma vez que reações químicas adversas, como a oxidação, podem comprometer a estabilidade e eficiência, resultando em mudanças nas propriedades ópticas, perda de brilho e eventual falha do dispositivo<sup>10,11</sup>. Essa evolução não apenas reflete a busca por alternativas frente aos desafios tecnológicos, mas também aponta para uma nova era de possibilidades na integração de semicondutores orgânicos em aplicações eletrônicas, uma vez que as propriedades são obtidas por meio da rota de síntese do material.

A transição para fontes de energia mais limpas é impulsionada por avanços significativos, exemplificados pelos laureados como o Prêmio Nobel de Física em 2014, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura. Esses cientistas foram reconhecidos por sua invenção de uma nova fonte de luz azul de alta eficiência energética. Essa descoberta é de extrema importância, destacando-se pela essencialidade da componente

azul na produção de telas coloridas (full-color) baseadas em LEDs e em aplicações de iluminação em geral<sup>10,12-14</sup>.

No contexto do consumo energético global, a iluminação representa aproximadamente um quinto do total de energia elétrica consumida<sup>15</sup>. Dessa forma, um dispositivo luminoso com alto desempenho energético emerge como um dos elementos cruciais para promover a sustentabilidade. As lâmpadas OLEDs são dispositivos de iluminação de última geração, caracterizadas por eficiência luminosa elevada, longa durabilidade e flexibilidade com o consumo energético reduzido em comparação com as lâmpadas tradicionais<sup>16</sup>. Esses atributos fazem das lâmpadas OLEDs uma escolha essencial para impulsionar a economia de energia e introduzindo um novo paradigma na arquitetura e na indústria automotiva<sup>10</sup>.

Nesse sentido, ao longo das últimas quatro décadas, os OLED transformaram significativamente a indústria de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, desde a primeira identificação da eletroluminescência em materiais orgânicos situados entre dois eletrodos. A evolução dessa tecnologia tem sido notável, abrangendo uma ampla gama de aplicações em áreas diversas, estando já disponíveis para o consumidor final oferecendo opções cada vez mais avançadas e eficientes como telas de dispositivos móveis, televisores de ultra alta definição, relógios inteligentes, smartphones, notebooks, displays flexíveis, entre outros<sup>17</sup>. Essas tecnologias, destacam-se o design inovador, espessura reduzida, leveza, tempo de resposta rápido, o desempenho superior do dispositivo e compatibilidade tecnológica<sup>18</sup>, como ilustrado na *Figura 1*.

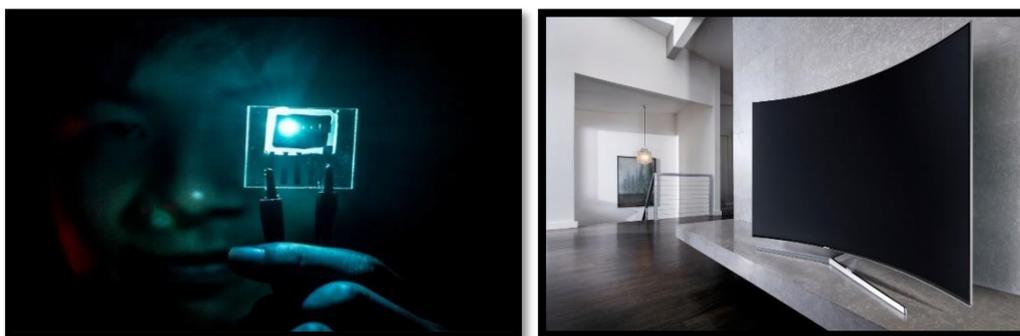


Figura 1: Aplicações de OLEDs<sup>19,20</sup>.

Desde seu desenvolvimento, a tecnologia base dos OLEDs passou por diferentes fases, a qual, podemos subdividi-las em três gerações:

- A primeira geração de OLEDs utiliza materiais, exemplificados na *Figura 2*, moléculas puramente fluorescentes, na qual, apenas 25% dos éxcitons formados são singletos e podem recombinar radiativamente, limitando o

rendimento quântico máximo externo a 5%, enquanto 75% dos estados tripletos são desperdiçados.

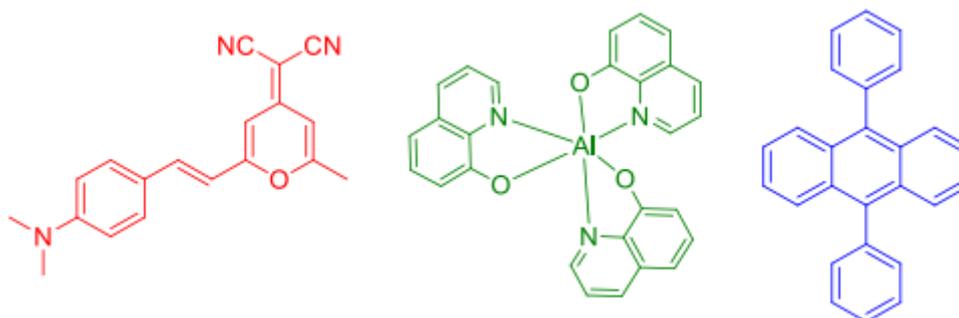


Figura 2: Estrutura de emissores de primeira geração de OLEDs<sup>21</sup>.

- A segunda geração utiliza materiais, apresentada na *Figura 3*, tem o objetivo de utilizar os 75% de éxcitons tripletos formados usando complexos de metais pesados como irídio, platina e ouro. Esses materiais induzem altos acoplamentos spin-órbita (*SOC*), aumentando a eficiência no decaimento do estado tripleto  $T_1 \rightarrow S_0$  e no cruzamento intersistema (*ISC*) do estado excitado  $S_1$  para o estado tripleto  $T_1$ . Essas otimizações buscam a utilização plena dos 100% dos éxcitons gerados, caracterizando essa classe de materiais como a segunda geração de emissores, conhecidos como fosforescentes.

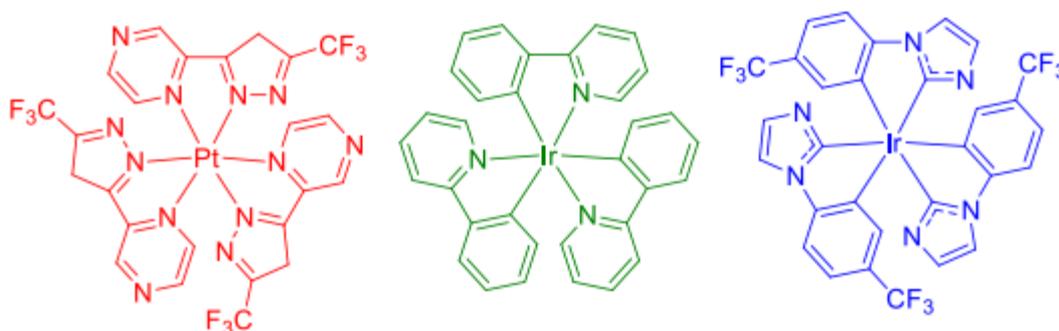


Figura 3: Estrutura de emissores de segunda geração de OLEDs<sup>21</sup>.

- A terceira geração utiliza materiais doador-aceitador, ilustrada na *Figura 4*, fundamenta-se em moléculas emissoras por meio do mecanismo de Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (*TADF*), para converter estados tripletos não emissivos em estados singletos emissivos. Esses materiais, semelhantes aos fosforescentes, que podem apresentar eficiência máxima de eletroluminescência. O arranjo estrutural destas moléculas viabiliza interações intramoleculares que resultam na redução da energia entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  ao nível de energia de  $k_{BT}$ , permitindo que os processos de

cruzamento entre sistemas reversos (*rISC*) ocorram à temperatura ambiente, resultando em maior utilização de éxcitons<sup>18,21–26</sup>.

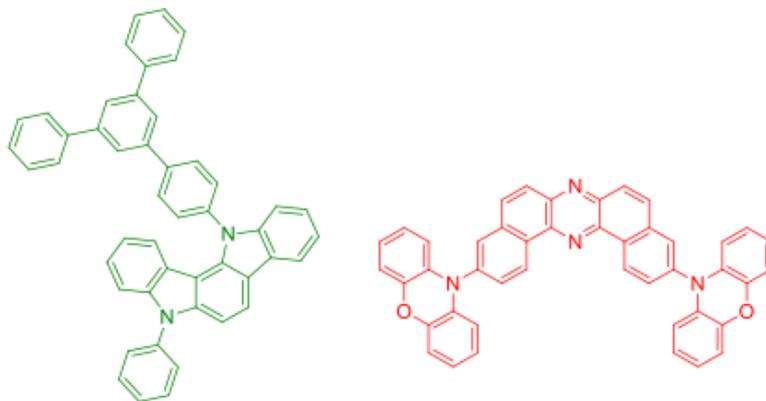


Figura 4: Estrutura de emissores de terceira geração de OLEDs<sup>21</sup>.

No âmbito das pesquisas sobre OLEDs, o foco central na análise fotofísica molecular, explorando a compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de excitação e desativação moleculares, bem como a espectroscopia de absorção, além disso, empregam-se técnicas avançadas, como fotoluminescência (*PL*) e fotoluminescência resolvida no tempo, para proporcionar uma base experimental sólida. Essa estratégia possibilita a correlação dos resultados experimentais com os conceitos teóricos que abrangem a estrutura eletrônica das moléculas, incluindo definições de transições eletrônicas, teoria de orbitais moleculares e princípios fundamentais da mecânica quântica. Além disso, visa compreender os processos de transporte e recombinação de cargas nos dispositivos eletroluminescentes, visando otimizar o uso das camadas transportadoras de elétrons (*ETL*) ou de buracos (*HTL*).

Neste contexto, o objetivo desta dissertação é estudar, caracterizar e investigar por meio espectroscopia óptica a prova de conceito do mecanismo de fluorescência atrasada ativada termicamente (*TADF*) em uma molécula doadora-aceitadora assimétrica. Cuja composição é dada pela *fenoxazina*, como doadora, e *dibenzotiofeno – S,S – dióxido (DBZ)*, como aceitador, configurando-se como uma emissora inédita na literatura.

A importância desta dissertação, alinhando-se com demandas crescentes da indústria e das tecnologias emergentes. O estudo das propriedades *TADF* é crucial para atender às necessidades contemporâneas da eletrônica orgânica e das tecnologias de visualização, como as OLEDs. Os materiais *TADF* oferecem uma solução inovadora, permitindo a colheita eficiente de estados tripleto não emissivos em estados singletos emissivos, mitigando as perdas de energia associadas a esses estados. Essa capacidade é

crítica para aprimorar a eficiência global dos dispositivos eletrônicos, o que é fundamental para atender às demandas da indústria e impulsionar o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficientes. O estudo aprofundado das propriedades *TADF*, portanto, contribui não apenas para o avanço científico, mas também para a inovação tecnológica e o progresso da indústria eletrônica.

Para fins metodológicos, esta dissertação foi estruturada em capítulos que abrangem diferentes aspectos do estudo. O primeiro capítulo, de natureza teórica, explora conceitos essenciais relacionados a semicondutores orgânicos, destacando-se nos mecanismos de emissão luminescente. Adicionalmente, realiza-se uma revisão sobre materiais *TADF* aplicados em OLEDs.

No segundo capítulo, de cunho informativo, são detalhados os materiais e métodos empregados no decorrer da pesquisa. Inicialmente, são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas para a caracterização dos materiais em questão.

O terceiro capítulo, de natureza propositiva-argumentativa, dedica-se à exposição e análise crítica dos resultados obtidos ao longo do estudo.

## 1 Fundamentação Teórica

Este capítulo proporciona uma compreensão abrangente dos semicondutores orgânicos, ao sintetizar uma revisão bibliográfica com uma abordagem teórica, com ênfase ao efeito *TADF* aplicado em OLEDs. A análise abrangente dos mecanismos de excitação e desativação, tanto radiativos quanto não radiativos, proporciona uma compreensão aprofundada dos fenômenos subjacentes à fotoluminescência. Este estudo detalhado é essencial para elucidar os processos que governam a emissão de luz nos materiais luminescentes. A compreensão desses mecanismos permite a introdução de conceitos fundamentais, tais como a estrutura e as transições eletrônicas das moléculas, a teoria de orbitais moleculares e os princípios essenciais da mecânica quântica. Através deste estudo e da investigação minuciosa dos processos de excitação e relaxação, é possível integrar essas teorias fundamentais de maneira coesa, permitindo uma análise precisa e abrangente das propriedades fotofísicas dos materiais estudados. Esta abordagem não só reforça o conhecimento teórico, mas também contribui para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas em optoeletrônica e fotônica. Este entendimento é crucial, pois constitui a base de toda a tecnologia atual.

### 1.1 Semicondutores

Os semicondutores constituem uma classe de materiais com vastas aplicações tecnológicas, cuja importância foi significativamente ampliada desde a descoberta do transistor em 1947<sup>27</sup>. Esse marco desencadeou uma série de pesquisas e avanços, especialmente a partir da década de 1950, sendo notáveis do ponto de vista comercial. A explosão das pesquisas e avanços na eletrônica nas décadas seguintes foi impulsionada pela capacidade do transistor de miniaturizar circuitos, aumentar a eficiência e contribuir para o desenvolvimento de uma variedade de dispositivos eletrônicos, desde rádios e televisores até computadores e sistemas de comunicação. Inicialmente, o foco dessas pesquisas estava voltado apenas para semicondutores inorgânicos, como silício, germânio, acetato de gálio, entre outros<sup>28</sup>. No entanto, um marco significativo ocorreu em 1977 com a descoberta de que o poliacetileno, quando dopado com Iodo, demonstrava condutividade elétrica, sendo este o primeiro estudo a ser publicado. Este acontecimento foi o ponto de partida para investigações e aplicações em semicondutores orgânicos, marcando o surgimento da eletrônica orgânica no final da década de 1980<sup>29</sup>.

A física do estado sólido é um ramo essencial da física da matéria condensada, dedicado à investigação dos semicondutores. Este campo realiza a classificação dos sólidos (ou matéria rígida) em três categorias principais: condutores (ou metais), isolantes

e semicondutores. Essa categorização é fundamentada na teoria de bandas, que, por sua vez, analisa os níveis de energia dos átomos perturbados devido à interação mútua, resultando em um conjunto de níveis de energia próximos, formando quase um contínuo conhecido como bandas. Nesse contexto, uma banda de energia totalmente ocupada por elétrons na camada de valência é denominada banda de valência, enquanto uma banda parcial ou completamente vazia é referida como banda de condução. A separação de energia entre essas duas bandas é conhecida como banda proibida, ou band gap. Essa teoria fornece uma estrutura conceitual fundamental para compreender as propriedades dos semicondutores e suas aplicações<sup>30</sup>.

Os materiais classificados como isolantes apresentam uma banda proibida substancialmente grande, o que torna praticamente inviável a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (Figura 5a). O gap de energia ( $E_g$ ) desses materiais excede 3 eV, resultando em uma condutividade elétrica extremamente baixa, situada na faixa de  $10^{-20}$  a  $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ . Esse elevado gap de energia impede que os elétrons adquiram energia suficiente para transitar para a banda de condução, mesmo sob condições normais de temperatura e pressão. Exemplos representativos desses materiais incluem a borracha e o diamante, que são conhecidos por suas propriedades isolantes excepcionais. A borracha, devido à sua estrutura molecular, impede a movimentação de elétrons livres, enquanto o diamante, com sua rede cristalina altamente organizada, confere uma resistência elétrica extremamente alta, tornando-o um dos melhores isolantes conhecidos<sup>30,31</sup>.

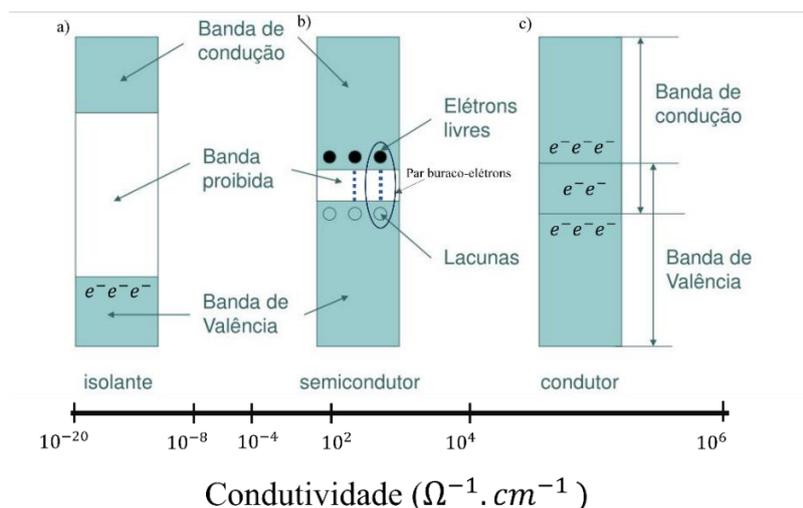


Figura 5: Representação das bandas de energia de um material isolante, cujo  $E_g$  é superior a 3 eV; b) Elétrons sendo promovidos da banda de valência para a banda de condução, onde o  $E_g \leq 3$  eV, dando origem a lacunas na banda de valência; c) Elétrons se movendo livremente na banda de condução em sólido condutor, cujo  $E_g \approx 0$ . (Adaptada<sup>32</sup>)

Os semicondutores, por sua vez, apresentam uma banda proibida de tamanho intermediário, com um  $E_g$  inferior a  $3\text{ eV}$ . Nesse contexto, os elétrons podem ser promovidos da banda de valência para a banda de condução por meio de diferentes estímulos, tais como excitação térmica, elétrica ou óptica, iniciando assim a condução elétrica, que pode variar de  $10^{-4}$  a  $10^4\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . É importante destacar que, quando ocorre a promoção de um elétron para a banda de condução, um par de buracos-elétrons é gerado na banda de valência, comportando-se como portadores de carga (*Figura 5b*). Essa geração de pares buracos-elétrons é fundamental para a condução elétrica em semicondutores, pois tanto os elétrons na banda de condução quanto os buracos na banda de valência contribuem para o fluxo de corrente. Exemplos notáveis de semicondutores incluem sólidos covalentes formados por elementos do grupo IV, com exceção do carbono, como o silício e o germânio, além de compostos formados pelos elementos dos grupos III e V da tabela periódica<sup>30,31</sup>, como o arsenieto de gálio (*GaAs*) e o fosfeto de índio (*InP*).

Por outro lado, os sólidos classificados como condutores, ou metais, são caracterizados pela ausência de uma banda proibida ou pela presença de uma banda proibida muito estreita. Nesse contexto, os elétrons podem ser facilmente promovidos da banda de valência para a banda de condução, mesmo em temperaturas ambiente, resultando em uma alta condutividade elétrica<sup>30,31</sup>, da ordem de  $10^4$  a  $10^6\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (*Figura 5c*).

Os metais, tais como ouro, prata, alumínio e cobre, são exemplos clássicos de materiais condutores. Esta alta condutividade elétrica é atribuída à abundância de elétrons livres na banda de condução, que podem se mover com facilidade sob a influência de um campo elétrico aplicado. A estrutura eletrônica dos metais permite que os elétrons sejam mobilizados sem a necessidade de uma energia significativa para superar uma banda proibida, facilitando assim a condução elétrica.

O modelo de bandas é amplamente aplicado no estudo de semicondutores inorgânicos. Este modelo descreve a distribuição de elétrons em bandas de energia, permitindo a análise detalhada das propriedades eletrônicas e da condutividade desses materiais. Em contraste, na análise de polímeros orgânicos, utiliza-se a abordagem baseada nos orbitais moleculares. Esta abordagem considera a superposição dos orbitais atômicos para formar orbitais moleculares, que determinam as propriedades eletrônicas dos polímeros. Os orbitais moleculares, incluindo orbitais ligantes e não ligantes, são

fundamentais para compreender as transições eletrônicas, a fotofísica e as interações intermoleculares em materiais orgânicos. No próximo tópico, abordaremos a análise detalhada dos polímeros orgânicos, explorando suas propriedades eletrônicas e as particularidades de sua investigação através da teoria de orbitais moleculares.

## 1.2 Semicondutores orgânicos

Os semicondutores orgânicos têm emergido como uma classe de materiais de considerável interesse devido às suas propriedades únicas e à ampla gama de aplicações tecnológicas. Estes materiais são fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos flexíveis, eficientes e de baixo custo, como OLEDs, células solares orgânicas e transistores de efeito de campo orgânicos (OFETs).

A estrutura principal desses materiais orgânicos é composta por átomos de carbono e hidrogênio, podendo incluir heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e halogênios (flúor, cloro, iodo e bromo) como ligantes. Suas propriedades físico-químicas destacam-se pela capacidade do átomo de carbono de apresentar estados de hibridização do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . Esta hibridização do carbono possibilita a formação de orbitais de ligação, gerando um gap de energia entre os orbitais moleculares<sup>33</sup>.

Sob essa perspectiva, a estrutura eletrônica é fundamentada nas bandas de energia dos orbitais moleculares. O orbital molecular não ocupado de mais baixa energia é denominado *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), enquanto o orbital molecular ocupado de mais alta energia é denominado *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*). A separação entre esses orbitais constitui a banda proibida, e o gap de energia é representado por  $E_g = -(HOMO - LUMO) eV$ <sup>34</sup>.

O band gap, nesse contexto, depende tanto do número de monômeros ( $n$ ) quanto do comprimento de conjugação efetivo no polímero. A conjugação refere-se à alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia polimérica, permitindo a delocalização dos elétrons  $\pi$  ( $\pi$ ) através da estrutura. Essa delocalização dos elétrons  $\pi$  é crucial, pois reduz o gap de energia e facilita a movimentação de elétrons ao longo do polímero. Quanto maior o comprimento da conjugação, menor será o band gap, resultando em melhores propriedades eletrônicas e ópticas, conforme mostrado na *Figura 6*.

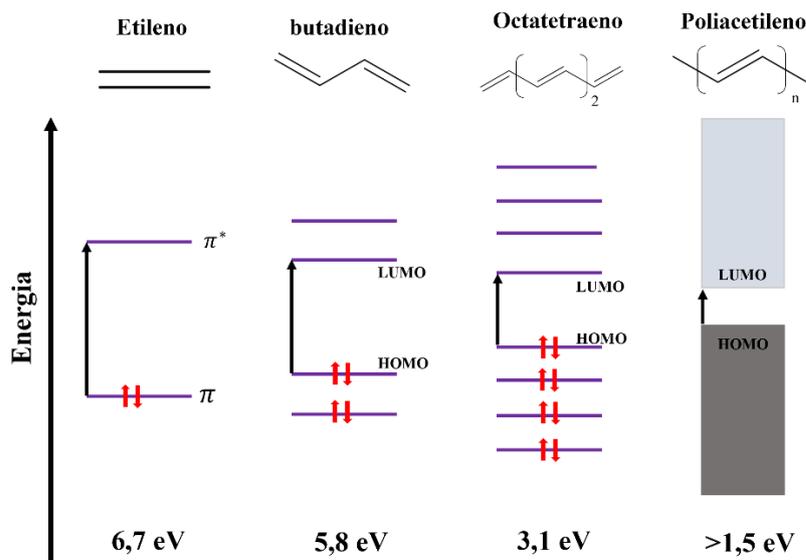


Figura 6: Esquema de distribuição dos níveis de energia com relação ao comprimento de conjugação<sup>35</sup>.

Para aprofundar a compreensão da estrutura eletrônica dos semicondutores orgânicos, é necessário explorar os conceitos fundamentais da mecânica quântica que descrevem o comportamento dos elétrons em átomos e moléculas.

A descrição do estado de um elétron em um átomo é caracterizada pelo orbital atômico, definido pela função de onda  $\varphi(\vec{r})$ . Essa função oferece uma descrição matemática das regiões de maior probabilidade de encontrar a partícula. Em outras palavras, o quadrado da função de onda,  $|\varphi(r)|^2$ , constitui uma grandeza estatística fundamental que indica a probabilidade de o elétron ser localizado em uma determinada região do espaço<sup>36</sup>. Essas propriedades quantizadas dos elétrons são fundamentais para entender a estrutura eletrônica dos átomos e suas interações químicas.

No contexto dos orbitais atômicos, os elétrons são caracterizados por quatro números quânticos, fornecendo uma descrição completa de seu estado quântico. O número quântico principal ( $n$ ) está associado à energia do orbital. Já o número quântico do momento angular orbital ( $l$ ) indica a forma do orbital e varia de 0 a  $(n - 1)$ . Esses orbitais são designados por letras, como  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$ . Além disso, o número quântico magnético ( $ml$ ) especifica a orientação do orbital no espaço, assumindo valores entre  $-1$  e  $+1$ . Em átomos com múltiplos elétrons, é essencial considerar o número quântico de spin ( $ms$ ), que pode ser  $-1/2$  ou  $1/2$ , representando as duas direções de rotação possíveis para um elétron<sup>36</sup>, denotadas como  $\uparrow$  ou  $\downarrow$ .

Essa base conceitual dos números quânticos e da distribuição eletrônica, é crucial para análise do comportamento semicondutor em materiais orgânicos, especialmente ao analisar o átomo de carbono. No estado fundamental, o carbono apresenta uma configuração eletrônica de  $1s^2 2s^2 2p^2$ , com seis elétrons distribuídos nos orbitais atômicos. Quatro desses elétrons estão localizados na camada de valência, conferindo ao carbono uma notável capacidade de hibridização.

A hibridização do carbono pode ocorrer de três maneiras distintas:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (ver *Figura 7*), cada uma resultando em diferentes arranjos geométricos e propriedades eletrônicas. A hibridização  $sp^3$  ocorre quando um orbital  $s$  se combina com três orbitais  $p$ , formando quatro orbitais híbridos  $sp^3$ , dispostos em uma geometria tetraédrica, característica de compostos como o metano. Na hibridização  $sp^2$ , um orbital  $s$  se combina com dois orbitais  $p$ , resultando em três orbitais  $sp^2$  e um orbital  $p$  não hibridizado, formando uma estrutura trigonal planar, comum em compostos como o etileno. A hibridização  $sp$  envolve a combinação de um orbital  $s$  com um orbital  $p$ , gerando dois orbitais  $sp$  lineares, exemplificada no acetileno<sup>37,38</sup>.

Essa sobreposição dos orbitais  $s$  e  $p$  na camada de valência resulta na formação de orbitais híbridos que desempenham um papel crucial nas propriedades semicondutoras dos materiais poliméricos. Os orbitais híbridos permitem a formação de ligações covalentes estáveis, que são essenciais para a delocalização de elétrons ao longo da cadeia polimérica<sup>37</sup>.

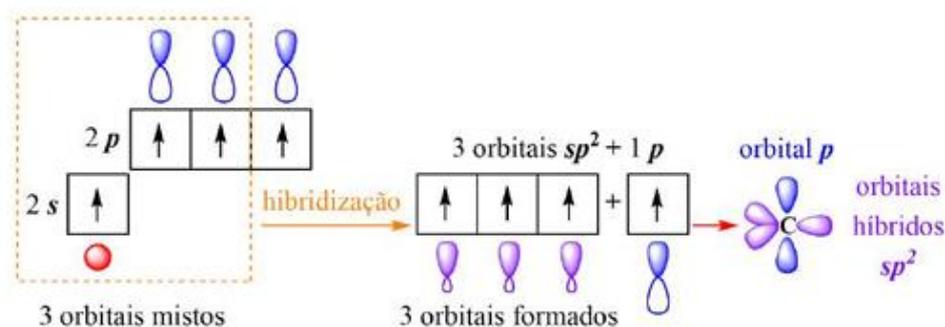


Figura 7: Representação da hibridização do carbono<sup>37</sup>.

Os semicondutores orgânicos, em sua essência, têm no sistema  $\pi$  conjugado o núcleo de suas propriedades eletrônicas e fotofísicas. Este sistema é formado pela alternância de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre os átomos de carbono e/ou heteroátomos ao longo de um segmento planar (*Figura 8a*). As ligações  $\pi$ , resultantes da sobreposição de orbitais  $p$ , possibilitam uma maior deslocalização dos elétrons. Essa deslocalização eletrônica

facilita a condução de carga, permitindo que os elétrons se movam entre os átomos de carbono com uma baixa barreira de potencial em relação ao potencial de ionização.

Os orbitais  $p$  estão sobrepostos num plano perpendicular ao que contém as ligações  $\sigma$  e dão origem às ligações  $\pi$  (Figura 8b). Desta configuração surge o orbital ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ , que são o HOMO e o LUMO, respectivamente (Figura 8c). Vale destacar que a diferença de energia entre os orbitais  $\sigma$  é consideravelmente maior do que a entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ . Enquanto as ligações  $\sigma$  conferem rigidez ao material, as ligações  $\pi$  são responsáveis por suas propriedades ópticas e elétricas. A banda proibida entre os orbitais  $\pi$  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<sup>39</sup>.

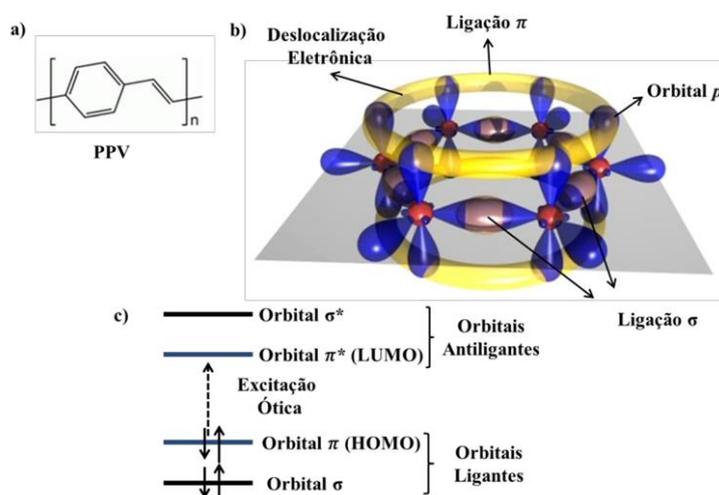


Figura 8: a) Estrutura química do poli(p-fenileno vinileno) PPV, evidenciando a alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbono, incluindo anéis aromáticos; b) Representação das ligações  $\sigma$  e dos orbitais  $p$ , destacando a deslocalização eletrônica responsável pela formação das ligações  $\pi$ ; c) Diagrama dos níveis de energia dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ , ilustrando a excitação óptica entre os orbitais ligantes  $\pi$  (HOMO) e não ligantes  $\pi^*$  (LUMO)<sup>39</sup>.

Na física, as moléculas orgânicas são definidas como agregados estáveis de átomos que retêm suas propriedades, unidos por ligações covalentes, que contêm carbono em sua estrutura básica<sup>40</sup>. As moléculas orgânicas são fundamentais devido à diversidade de suas estruturas, que podem incluir cadeias lineares, ramificadas ou anéis. Exemplos de moléculas orgânicas incluem hidrocarbonetos, álcoois e ácidos carboxílicos, entre outros.

Essa variabilidade estrutural permite uma ampla gama de propriedades químicas e físicas. A versatilidade das moléculas orgânicas e a capacidade do átomo de carbono de formar múltiplas ligações estáveis com uma variedade de outros elementos possibilitam a síntese de uma vasta gama de compostos com propriedades únicas. Isso torna as

moléculas orgânicas essenciais em diversas aplicações, desde a biologia molecular até a ciência dos materiais.

Quando as moléculas se tornam muito grandes, contendo centenas de átomos encadeados e podendo atingir valores ilimitados, suas propriedades adquirem características próprias e gerais, sendo então denominadas macromoléculas. Essas características são predominantemente influenciadas pelas interações entre segmentos intramoleculares (dentro da mesma molécula) e intermoleculares (entre moléculas vizinhas), superando a influência da natureza química dos átomos ou dos grupamentos funcionais presentes<sup>38</sup>.

Desta forma há uma semelhança entre os conceitos de macromoléculas e polímeros. As macromoléculas são moléculas grandes com elevado peso molecular e complexidade química, que podem ou não conter unidades químicas repetidas. Já o polímero, derivada do grego poly (muito) e mero (unidade de repetições), para designar compostos de pesos moleculares múltiplos, em contraposição ao termo isômero, usado para compostos com a mesma massa molecular, mas estruturas diferentes, como butano e metil-propano<sup>38,40</sup>.

Polímeros são um tipo específico de macromoléculas, caracterizados por seu tamanho (peso molecular). Eles consistem por longas cadeias formadas a partir da repetição de unidades fundamentais chamadas monômero, ligadas por ligações covalentes ao longo da cadeia. O número de meros em uma cadeia polimérica é denominado grau de polimerização, simbolizado por  $n$ , conforme ilustrado na *Figura 9*.

Os oligômeros, por sua vez, são moléculas formadas por um número relativamente pequeno de monômeros, tipicamente entre dois e vinte, representando um estado intermediário entre monômeros individuais e polímeros de alta massa molecular. Devido ao seu menor tamanho, as propriedades físicas e químicas dos oligômeros podem diferir significativamente das de polímeros maiores, exibindo características específicas.

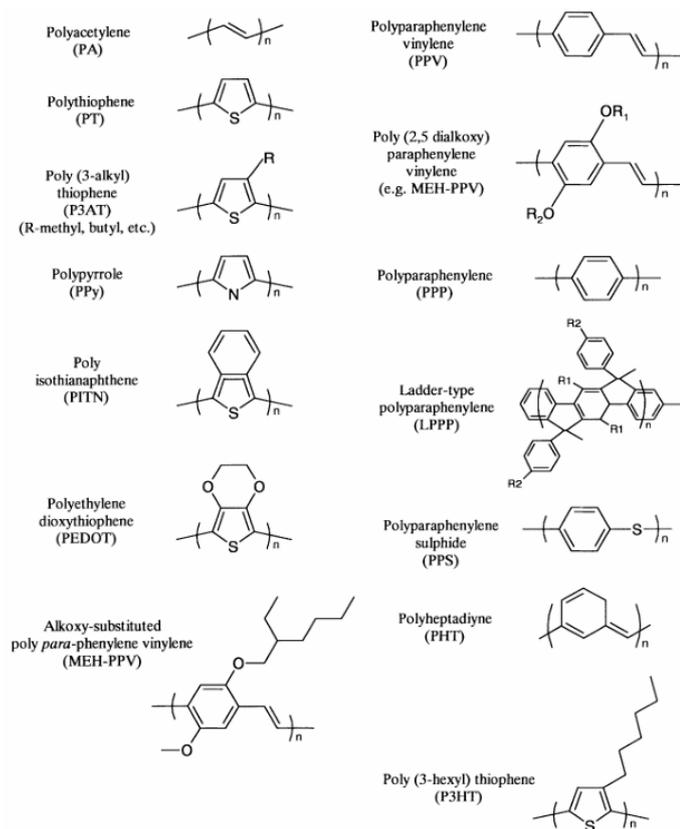


Figura 9: Monômeros de alguns polímeros semicondutores. Em todos, podemos observar a alternância entre ligações duplas e simples<sup>41</sup>.

### 1.3 Luminescência

A luminescência, conforme definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (*IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry*), é caracterizada como a "emissão espontânea de radiação de uma espécie eletrônica ou vibracionalmente excitada em desequilíbrio térmico com o ambiente"<sup>42</sup>.

A luminescência é um fenômeno em que um material emite luz, na forma de fótons, ao decair de um estado excitado para um estado de menor energia. Esses fótons podem ser de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha. O processo de emissão de luz ocorre quando o material absorve energia e, posteriormente, libera como fótons. A luminescência pode ser classificada de diferentes maneiras, dependendo da fonte de energia que excita o material. Cada tipo de luminescência possui características específicas e aplicações variadas, que vão desde iluminação e displays eletrônicos até processos biológicos e análises químicas. Para mais detalhes, a *Tabela 1*, apresenta as diferentes denominações da luminescência conforme a fonte de energia utilizada.

Tabela 1: Tipos de luminescência.

| Modo de Excitação     | Fenômeno            |
|-----------------------|---------------------|
| Fótons                | Fotoluminescência   |
| Radiação Ionizante    | Radioluminescência  |
| Raios Catódicos       | Catodoluminescência |
| Calor                 | Termoluminescência  |
| Processos Químicos    | Quimiluminescência  |
| Processos Bioquímicos | Bioluminescência    |
| Atrito                | Triboluminescência  |
| Ultrassom             | Sonoluminescência   |
| Campo Elétrico        | Eletroluminescência |

Nesta dissertação, investigamos a excitação de sistemas moleculares por dois mecanismos principais: a fotoluminescência, por meio de excitação ótica, e a eletroluminescência, que resulta da aplicação de um campo elétrico. Em particular, focamos em fenômenos como fluorescência, fosforescência, *TADF* (Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente), *DF* (Fluorescência Atrasada) e *TTA* (Aniquilação Triplete-Tripleto), que são essenciais para a aplicação de semicondutores orgânicos em OLEDs. Esta seção abordará detalhadamente os mecanismos desses processos e suas implicações na produção de OLEDs.

#### 1.4 Lei de Beer - Lambert

A óptica é um ramo da física e pode ser empregada como ferramenta para diversas análises, sejam elas quantitativas e/ou qualitativas. A espectroscopia de absorção é uma técnica que investiga a dependência da intensidade da onda eletromagnética absorvida por um material que varia em relação ao comprimento dessa onda. A lei de Lambert-Beer é um exemplo de aplicação na espectroscopia, tendo como fundamentos a análise da luz absorvida e a transmitida.

A descrição da Lei de Beer parte da lei de conservação de energia e do princípio de que um feixe de radiação eletromagnética, ao incidir em um objeto, pode sofrer diferentes interações. Essas interações incluem a possibilidade de parte da intensidade ser refletida na superfície, parte ser espalhada no interior do objeto e parte ser absorvida pelas partículas do material<sup>30,38,43</sup>, conforme ilustrado na *Figura 10a*. Portanto, a soma dessas

frações representa a intensidade do campo eletromagnético incidente ( $I_0$ ), conforme expresso pela equação 1:

$$I_0 = I_{Ref} + I_{Abs} + I_{Esp} + I_{Trans} \quad (Eq. 1)$$

Onde  $I_{Ref}, I_{Abs}, I_{Esp}, I_{Trans}$  representam, respectivamente, as intensidades refletidas, absorvida, espalhada e transmitida. Em situações especiais, quando a direção do fluxo de fótons incidente é perpendicular à superfície do objeto, as intensidades  $I_{Ref}$  e  $I_{Esp}$  são mínimas, podendo desprezá-las. Portanto, a intensidade do campo eletromagnético incidente ( $I_0$ ), passa a ser expressa como a soma das intensidades absorvida e transmitida, ou seja:

$$I_{Trans} = I_0 - I_{Abs} \quad (Eq. 2)$$

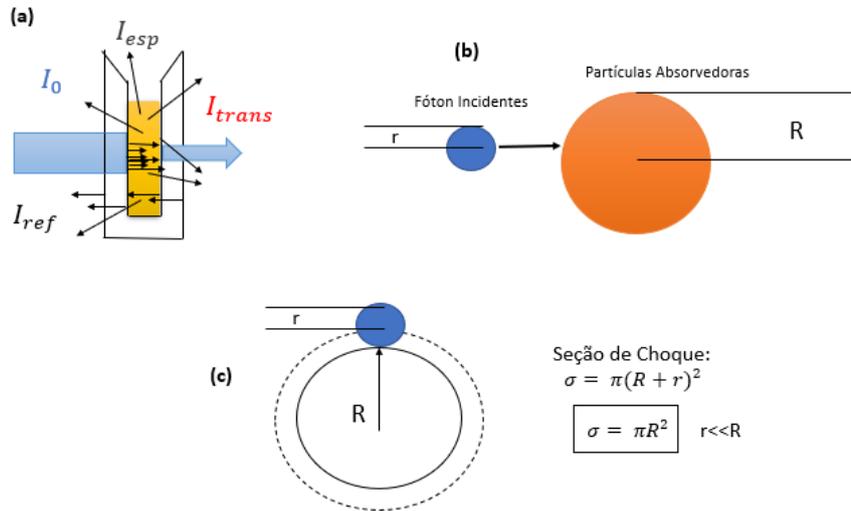


Figura 10: a) Diagrama esquemático de uma amostra representando os raios incidentes, refletido, espalhado e transmitido. (b) feixe de fóton, de raio  $r$ , propagando em direção da partícula de raio  $R$ . (c) representação esquemática da seção de choque<sup>43</sup>.

O efeito é analisado através um modelo que representa uma amostra transparente composta por partículas absorvedoras, com um perfil em forma de esfera de raio  $R$ , conforme ilustrado na *Figura 10b*. Considera-se os fótons incidentes como um fluxo de partículas esféricas com raio  $r$ , como mostrado na mesma figura. A absorção ocorre apenas quando um fóton é capturado pela partícula absorvedora, em uma colisão perfeitamente inelástica. Essa interação ocorre quando o fóton passa pela partícula a uma distância menor que  $R + r$  entre os centros da partícula e do fóton. Assim, a área em que a colisão pode ocorrer, conhecida como seção transversal, possui uma área  $\sigma = \pi(R + r)^2$ , denominada seção de choque. Assumindo que  $r \ll R$ , podemos simplificar para  $\sigma = \pi R^2$ , onde  $R$  é o raio efetivo da partícula absorvedora, conforme representado

na *Figura 10c*. É importante ressaltar que a seção de choque é expressa em metros quadrados<sup>30,38,43</sup> ( $m^2$ ).

Prosseguindo com a análise, examina-se uma porta solução, a cubeta, apresenta uma forma retangular com espessura  $L$  e área transversal  $S_0$ , contendo uma amostra de concentração  $C$ . O fluxo de fótons, com intensidade inicial  $I_0$ , incide perpendicularmente na superfície da cubeta. Dentro da cubeta, seleciona-se uma camada infinitesimal de espessura  $dx$ , posicionada perpendicularmente à direção de propagação da luz, conforme indicado na *Figura 11*.

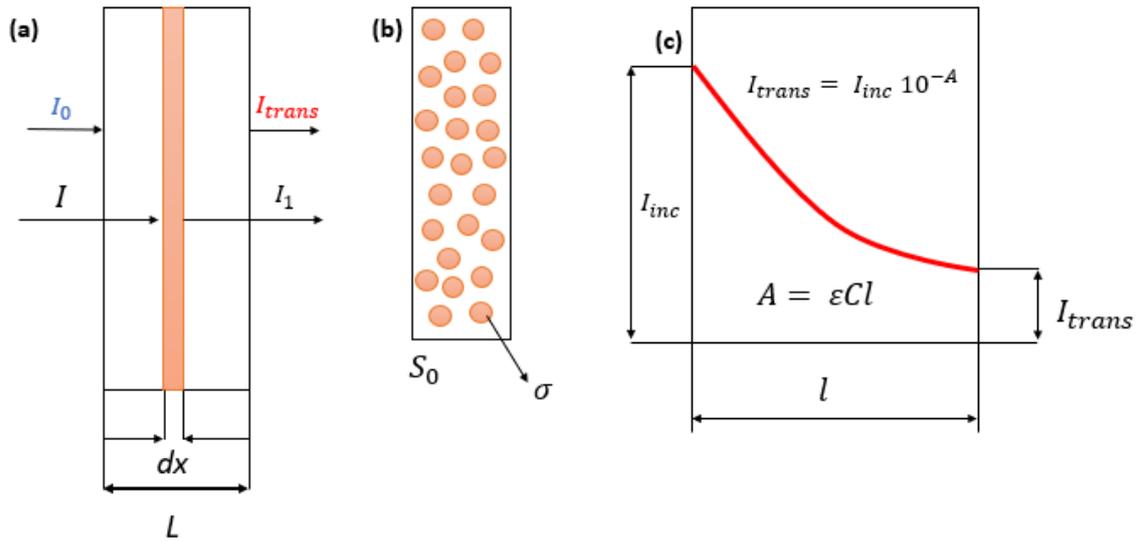


Figura 11: Diagrama esquemático de uma porta amostra (cubeta) contendo uma amostra de concentração  $[C]$ : a) parte lateral, onde os feixes incidentes e transmitidos estão sendo representado; b) Perspectiva frontal, de área transversal  $S_0$  e de seção de choque  $\sigma$ <sup>43</sup>.

Devido à absorção da onda eletromagnética, a intensidade  $I$  do fluxo magnético que atinge o elemento infinitesimal é menor em relação a  $I_0$ . Ao considerar a seção transversal da cubeta  $S_0$  em relação à direção de propagação da luz, a área total ocupada por essas partículas é  $\sigma n$ , onde  $n$  é o número de partículas dentro da camada. Nesse contexto, a área livre  $S_I$ , pela qual o fluxo pode atravessar a camada sem ser absorvido, é:

$$S_I = S_0 - \sigma n \quad (Eq. 3)$$

A intensidade da luz que atravessa a camada fina é proporcional à razão entre a área livre e a área transversal da cubeta:

$$I_1 = I \left( \frac{S_0 - \sigma n}{S_0} \right) = I - I \frac{\sigma n}{S_0} \quad (Eq. 4)$$

Desta forma, a alteração da intensidade da luz devido à absorção dentro da camada pode ser escrita como:

$$dl = I_1 - I = I - I \frac{\sigma n}{S_0} - I = -I \frac{\sigma n}{S_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

Podemos reescrever:

$$\frac{dl}{I} = -\frac{\sigma n}{S_0} \frac{dx}{dx} = -\frac{\sigma n}{dV} dx = -\sigma N dx \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que  $dV = S_0 dx$  é o volume da camada absorvedora e  $\frac{n}{dV} = N$  é a concentração das partículas absorvedoras por unidade de volume.

Integra-se ambos os lados da equação acima, onde a intensidade é de  $I_0$  até  $I_{trans}$  e a distância de propagação da luz dentro da cubeta é de 0 até  $L$ , temos então:

$$\int_{I_0}^{I_{trans}} \frac{dl}{I} = \ln \frac{I_{trans}}{I_0} = \int_0^L \sigma N dx = -\sigma NL \quad (\text{Eq. 7})$$

E finalmente chegamos à Lei de Beer – Lambert:

$$I_{trans} = I_0 e^{-\sigma NL} \quad (\text{Eq. 8})$$

Esta equação mostra as alterações da intensidade da luz transmitida pela amostra em função da seção de choque da partícula absorvedora  $\sigma$ , sua concentração  $N$  em números de partículas por metro cúbicos ( $n/m^3$ ) e a distância de propagação da luz, o caminho óptico em centímetro ( $cm$ )<sup>43</sup>.

A Lei de Beer-Lambert estabelece uma relação linear entre a absorção e a concentração de uma molécula que absorve a luz incidente. É importante ressaltar que essa lei é válida para sistemas de baixas concentrações, mantendo a linearidade entre absorção e concentração. Além disso, é crucial observar que a solução deve ser translúcida para evitar reflexão e dispersão da luz. Na espectroscopia de absorção óptica, os aparelhos espectroscópicos estão adaptados da seguinte forma da lei:

$$OD \propto \log \left( \frac{I_0}{I_T} \right) \propto \varepsilon [c] d \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $OD$  é a densidade óptica, a qual não apresenta dimensões,  $I_0$  são feixe incidente e  $I_T$  são o feixe transmitido,  $\varepsilon$  é o chamado coeficiente de absorvidade molar expresso em  $mol^{-1} L cm^{-1}$ ,  $[c]$  é a concentração em mols por litro,  $d$  é o caminho de feixe em centímetros<sup>30,38</sup>.

## 1.5 Deslocamento Stokes

O deslocamento de Stokes refere-se à diferença de energia entre a radiação absorvida e a emitida. Quando os fótons emitidos têm um comprimento de onda maior do que aqueles que foram absorvidos, chama-se esse fenômeno de deslocamento Stokes, ilustrado na *Figura 12*. E este fenômeno que pode ocorrer possui diversas origens, tais

como, a emissão de fônons para a rede, efeitos do solvente, reações do estado excitado, formação de complexos e/ou transferência de energia<sup>44,45</sup>.

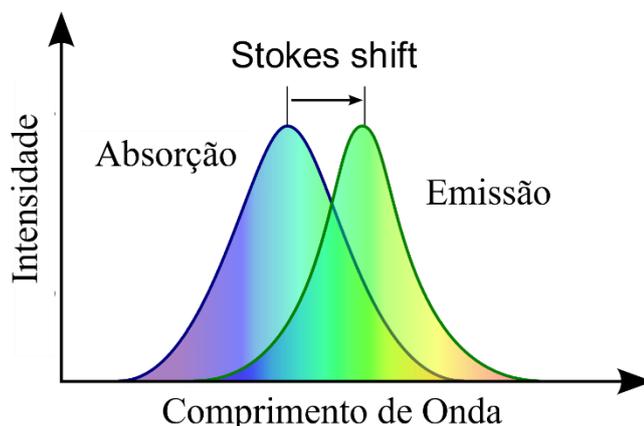


Figura 12: Representação do deslocamento Stokes<sup>46</sup>.

Ao tratar das vibrações moleculares, introduz-se o modelo do potencial de Morse que descreve uma estrutura vibracional da molécula, pois, inclui explicitamente os efeitos da quebra de ligações, como a existência de estados não ligados. Esse modelo também fornece informações sobre as energias envolvidas e a dinâmica das ligações. A *Figura 13* apresenta uma representação esquemática simplificada do estado fundamental de uma molécula diatômica.

Nas regiões de pequenas oscilações próximo ao mínimo de energia este potencial pode ser aproximado por uma função polinomial de segundo grau<sup>4</sup>. Os níveis vibracionais identificados nas posições A, B e C corresponde aos diferentes modos de vibrações dos núcleos.

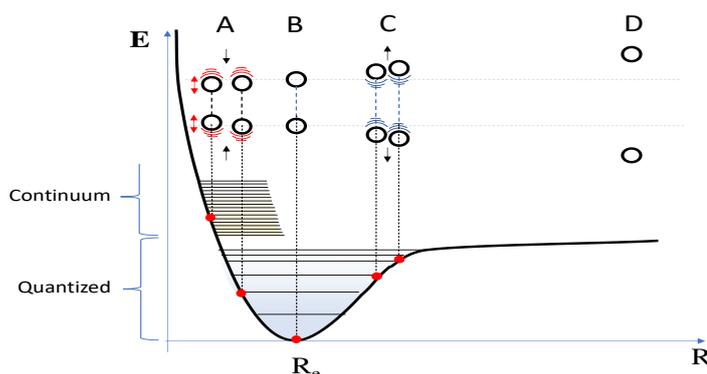


Figura 13: Os níveis vibracionais em coordenadas nucleares R do poço potencial de Morse.

O princípio de Franck-Condon postula que as transições mais prováveis ocorrem verticalmente para cima no diagrama de energia potencial, sendo uma aproximação do

princípio de Born-Oppenheimer<sup>1</sup>, que trata separadamente os movimentos nucleares e eletrônicos. Esse princípio considera que a transição eletrônica durante a absorção de um fóton é um processo instantâneo, envolvendo apenas um rearranjo de elétrons, já que os núcleos são suficientemente pesados para se reajustarem nesse curto intervalo de tempo<sup>38</sup>. No entanto, após a absorção, os núcleos necessitam de um rearranjo, levando a relaxação vibracional, um processo não radiativo que não envolve a transição entre estados eletrônicos, conforme mostra a *Figura 14*. Logo o deslocamento da configuração nuclear é devido a reorganização do estado excitado.

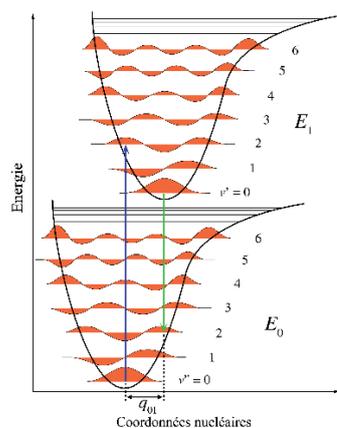


Figura 14: Diagrama de Franck-Condon representado pelas transições eletrônicas do estado fundamental para o estado excitado. As regiões sombreadas representam as regiões vibracionais<sup>47</sup>.

### 1.6 Diagrama de Jablonski: Transições entre os estados eletrônicos

O diagrama de Perrin-Jablonski<sup>48</sup> (*Figura 15*) representa os eventos subsequentes à excitação óptica de uma molécula para um estado discreto de mais alta energia. O retorno ao estado fundamental pode ocorrer através de diversos processos. Entre eles estão a fluorescência, a conversão interna (*IC - Internal Conversion*), a alteração na conformação molecular, a formação de excímeros e exciplexos, a transferência de energia e carga, bem como o cruzamento intersistemas. Este último pode resultar em fosforescência ou fluorescência atrasada<sup>38</sup> (*DF*). No diagrama de Jablonski, o estado fundamental é representado por  $S_0$ , e os estados excitados singletos como  $S_1, S_2, \dots, S_n$ , e os estados tripletos como  $T_1, T_2, \dots, T_n$ , e cada um com seus respectivos níveis vibracionais.

<sup>1</sup> A aproximação de Born-Oppenheimer é uma das aproximações fundamentais da mecânica quântica, que consiste no desacoplamento entre o movimento eletrônico e do núcleo.

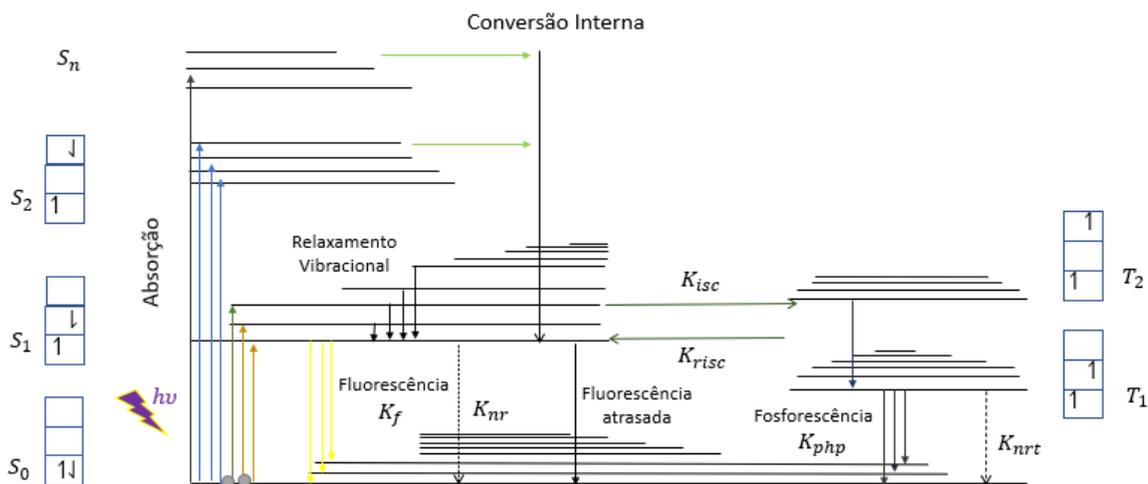


Figura 15: Diagrama de Jablonski e suas especificações ópticas e eletrônicas.

Os estados excitados moleculares desencadeiam fenômenos fotoluminescentes, categorizados pela orientação do spin do elétron, em acordo com o Princípio de Exclusão de Pauli. A multiplicidade de spin é expressa pela fórmula  $m = 2S + 1$ , onde o spin total do elétron, representado por  $S = \sum S_i$ , é a soma dos spins individuais  $S_i$ , cada um sendo  $\pm \frac{1}{2}$ . A partir dessa equação, obtemos uma combinação para  $m = 1$ , originando um éxciton com  $S = 0$ , conhecido como éxciton singlete, responsável por processos de fluorescência. Além disso, temos três combinações para  $m = 3$ , gerando um éxciton com  $S = 1$ , denominado éxciton tripleto, associado aos processos fosforescentes. Isso implica que, durante o processo de eletroluminescência, os éxcitons são formados em uma proporção de 25% singletos e 75% tripletos<sup>49</sup>.

Seguindo as regras de seleção do spin, apenas transições entre estados de mesma multiplicidade são permitidas. Assim o processo de absorção de fóton com uma energia igual ou superior à diferença de energia entre os estados permitidos pode levar a molécula do estado  $S_0$  para um estado excitado singlete  $S_1, S_2 \dots S_n$ , podendo ocupar os diferentes subníveis vibracionais energéticos. Vale destacar que essa transição eletrônica durante a absorção é um processo instantâneo, ocorrendo em uma escala de tempo da ordem de  $10^{-15}$  segundos<sup>50,51</sup>.

A transição não radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spin ( $S_n \rightarrow S_{n-1}$  e  $T_n \rightarrow T_{n-1}$ ) é chamada conversão interna (*IC – Internal Conversion*), ocorre na escala de tempo  $10^{-14}$  a  $10^{-12}$  s. Os elétrons excitados têm o tempo de vida característico na ordem de dezenas de nanosegundos, durante o qual dissipam energia térmica e percorre os estados vibracionais. Esse processo leva à relaxação para o nível de menor energia do estado excitado, com um tempo característico de  $10^{-12}$  a  $10^{-10}$  s. Podendo

posteriormente resultar na emissão de um fóton, via fluorescência, ao decair para o estado fundamental ( $S_0$ ), cuja probabilidade de decaimento radiativo de fluorescência é  $K_f$ . No entanto, o elétron pode decair sem emitir um fóton, probabilidade, a qual é representada pela constante  $K_{nr}$ . A transição radiativa entre estados de mesma multiplicidade de spin é conhecida como fluorescência ( $S_n \rightarrow S_0$ ). Essa emissão segue o princípio da Regra de Kasha, que estabelece que a luminescência ocorre a partir do estado vibracional mais baixo de um estado eletrônico excitado. Este processo tem como característica pelos curtos tempos de vida, da ordem de  $10^{-10}$  a  $10^{-6}$ s<sup>38,50,51</sup>.

A excitação ótica resulta apenas em estados singletos, entretanto, perturbações durante o estado excitado, como o acoplamento spin-órbita (*SOC – Spin-Orbit Coupling*), pode provocar mudanças no spin do elétron, possibilitando transições entre estados de diferentes multiplicidades. A transição não radiativa entre os estados  $S_1 \rightarrow T_1$ , denominada cruzamento intersistema (*ISC – Inter System Crossing*), é regida pela constante  $K_{isc}$ . A transição radiativa  $T_n \rightarrow S_0$ , conhecida como fosforescência, envolve a emissão de um fóton, cuja probabilidade é caracterizada por  $K_{php}$ . No entanto, há a possibilidade de nenhum fóton ser emitido, representada pela constante não radiativa do tripleto  $K_{nrt}$ . Este processo tem como característica os longos tempos de vida, da ordem  $10^{-4}$  a  $10^1$ s conforme indicado na *Tabela 2*. Frequentemente, a fosforescência exhibe maiores deslocamentos, uma vez que o estado tripleto é mais estável que o singlete. O processo de fosforescência é mais acentuado com a redução da temperatura, uma vez que, em temperatura ambiente, as vibrações estão presentes, favorecendo o processo de Conversão Interna (*IC*)<sup>22,31,50,51</sup>.

Tabela 2: Tempo médio característico dos processos do sistema singlete e tripleto.

| Processos                                       | Tempo médio característico (s) |
|---|--------------------------------|
| Absorção  | $10^{-15}$                     |
| Conversão interna                               | $10^{-14}$ a $10^{-12}$        |
| Relaxamento vibracional                         | $10^{-12}$ a $10^{-10}$        |
| Cruzamento intersistema                         | $10^{-10}$ a $10^{-8}$         |
| Tempo de vida do estado excitado $S_1$          | $10^{-10}$ a $10^{-7}$         |
| Tempo de vida do estado excitado tripleto $T_1$ | $10^{-3}$ a $10^1$             |

Se diferença de energia entre o estado singlete e um tripleto for relativamente pequena, da ordem da energia térmica a temperatura ambiente,  $K_B T$ , é possível ocorrer o

processo chamado cruzamento intersistema reverso (*rISC - Reverse Inter System Crossing*), onde a população do tripleto ( $T_1$ ) pode transitar de volta para o estado singleto ( $S_1$ ). Esse fenômeno é conhecido como *TADF*.

Durante o *TADF*, a transição do estado tripleto ( $T_1$ ) para o estado singleto ( $S_1$ ) pode resultar em uma emissão radiativa do estado singleto para o estado fundamental ( $S_0$ ). O espectro de emissão durante o *TADF* é semelhante ao da fluorescência, porém, o tempo de vida é significativamente maior em comparação com a fluorescência e menor do que a fosforescência, da ordem de microssegundos, conforme ilustrado na *Figura 16*.

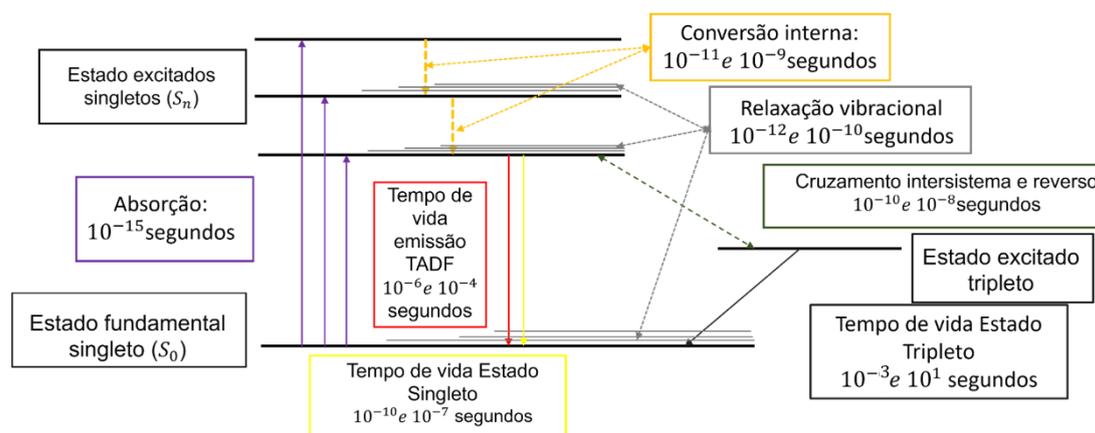


Figura 16: Esquemas dos tempos característicos dos processos eletrônicos.

A interação de moléculas excitadas pode gerar processos de aniquilação. Dependendo dos estados excitados que interagem, pode ocorrer processos de aniquilação singleto-singleto (*SSA-Singlet-Singlet Annihilation*), aniquilação singleto-tripletto (*STA-Singlet-Triplet Annihilation*) ou tripletto-tripletto (*TTA - Tripletto-Tripletto Annihilation*). Em particular, o processo *TTA* pode levar à *DF*.

A fluorescência atrasada é um fenômeno interessante que pode ser atribuído a dois mecanismos distintos: *TTA* ou *TADF*. A principal diferença entre esses dois mecanismos está na sua natureza intermolecular ou intramolecular. Enquanto o *TADF* ocorre dentro de uma única molécula, o *TTA* envolve a interação entre duas moléculas.

No caso do *TADF*, a fluorescência atrasada é resultante de um processo intramolecular onde um estado tripleto excitado é convertido termicamente de volta para um estado singleto excitado, emitindo então luz. Devido à natureza intramolecular desse processo, a dependência da fluorescência atrasada com a dose de excitação é linear. Isso significa que, ao aumentar a intensidade da excitação, a intensidade da fluorescência atrasada aumenta proporcionalmente<sup>50,51</sup>.

Por outro lado, o *TTA* é um processo bimolecular que envolve a colisão de duas moléculas no estado tripleto excitado<sup>52</sup>. Essa colisão resulta na aniquilação dos estados tripletos e na formação de um estado singleto excitado, que emite fluorescência atrasada. Devido à necessidade de colisão entre duas moléculas, a dependência da fluorescência atrasada com a dose de excitação é quadrática. Isso implica que, ao dobrar a intensidade da excitação, a intensidade da fluorescência atrasada aumenta por um fator de quatro.

A medição da dependência da potência da fluorescência atrasada é, portanto, uma ferramenta crucial para distinguir entre esses dois mecanismos. No próximo capítulo, será frequentemente utilizada para identificar se a fluorescência atrasada observada é resultante de *TADF* ou *TTA*.

### **1.7 Fluorescência Atrasada Ativada Termicamente (TADF)**

Durante as décadas de 1920 e 1930, os físicos franceses Jean e Francis Perrin, juntamente com o físico polonês A. Jablonski, propuseram um diagrama de nível de energia para estados excitados em moléculas orgânicas. Este esquema, posteriormente denominado diagrama de Jablonski ou Perrin-Jablonski, foi desenvolvido para explicar fenômenos como a emissão de vida longa e a emissão isolada energeticamente em moléculas orgânicas. Por exemplo, Jablonski introduziu a ideia de “estados metaestáveis”, que representavam níveis de energia distintos do estado excitado responsável pela fluorescência, e que formavam a base para a fosforescência. Naquela época, o termo “fosforescência” pode ter sido interpretado como uma emissão prolongada, pois ainda não se reconhecia como o decaimento radiativo do estado excitado de spin-triplete<sup>53,54</sup>. É importante observar que o conceito de *TADF* já estava implícito nesses diagramas. Os físicos sugeriram que, sob temperaturas suficientemente altas, o estado metaestável poderia transitar para o estado fluorescente, seguido pela emissão deste último. Essa sequência sugeriu a possibilidade de um processo de transição eletrônica envolvendo os estados  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_1 \rightarrow$  fosforescência.

A primeira observação experimental do comportamento do TADF relatada, remonta aos estudos sobre fluorescência de longa duração, conduzidos por F. Perrin na década de 1920, e à investigação da “fosforescência” em solução de glicerol contendo Eosina Y, conforme relatado por S. Boudin em 1930<sup>55</sup>. Dez anos depois, G. N. Lewis e colaboradores realizaram experimentos que revelaram a dependência da intensidade de fluorescência da fluoresceína dispersa em uma matriz de vidro de ácido bórico em relação à temperatura. Notavelmente, eles identificaram a ocorrência de fluorescência atrasada,

que se manifesta em temperaturas elevadas, fornecendo uma perspectiva precursora sobre o comportamento térmico dos estados excitados em moléculas orgânicas.

Três décadas mais tarde, as pesquisas de S. Boudin, C. A. Parker e C. G. Hatchard revisaram estes estudos e conduziram experimentos que demonstraram que a “fosforescência verdadeira” da Eosina Y ocorre em um comprimento de onda distinto da “fosforescência” originalmente observada, revelando que esta última era, na verdade, um caso de *TADF*. Essa descoberta foi crucial, pois representou a primeira observação direta do *TADF* na Eosina Y, evidenciando uma energia de ativação para esse fenômeno. A partir desse momento, o *TADF* observado na Eosina Y ficou conhecido como fluorescência atrasada do tipo *E*, estabelecendo uma distinção entre esse processo e a fluorescência atrasada originada da aniquilação tripleto-tripletto (*TTA*), conhecida também como fluorescência tipo *P*<sup>56</sup>.

Além da molécula de Eosina Y e fluoresceína, o comportamento de *TADF* foi relatado em outros compostos, como o benzil e a benzofenona, conforme relatado por C. A. Parker e colaboradores<sup>57</sup>. Essas descobertas ampliam a compreensão da aplicabilidade do *TADF* em uma variedade de sistemas orgânicos. Adicionalmente, os estudos conduzidos por Parker et al. destacaram a possível relação entre o *TADF* e a emissão de longa duração associada a complexos de transferência de carga (*CT*), conforme mencionado em investigações conduzidas por S. Nagakura et al<sup>58</sup>.

Essa conexão entre o *TADF* e os complexos de *CT* oferece insights valiosos sobre os mecanismos subjacentes à emissão prolongada em sistemas orgânicos, fornecendo uma compreensão mais profunda das interações entre estados excitados e a dinâmica molecular associada à emissão de longa duração.

O primeiro relato de eletro-*TADF* surgiu em 2009, por Adachi et al.<sup>59</sup>, representando avanço significativo na compreensão e aplicação desse fenômeno em dispositivos optoeletrônicos. Eles investigaram o comportamento de *TADF* utilizando um complexo porfirina de estanho (SnF<sub>2</sub>OEP) como emissor em OLED, demonstrando que o *TADF* é observável mesmo sob excitação elétrica. Essa descoberta implica na possibilidade de fabricação de OLEDs altamente eficientes por *TADF*. Contudo, apesar desses resultados promissores, a eficiência quântica externa (*EQE*) relatada foi extremamente baixa, registrando menos de 1%<sup>60</sup>.

Um marco significativo para o desenvolvimento de OLEDs baseados em *TADF* ocorreu com o relato de eletro-*TADF* altamente eficiente usando uma molécula livre de

metal, denominada PIC-TRZ, que foi desenvolvida por Adachi et al. 2011<sup>61</sup>. Este avanço representou uma mudança no paradigma, quanto a eficiência e a viabilidade desses dispositivos. Neste estudo, ao utilizar o PIC-TRZ como emissor em um OLED, alcançou-se um *EQE* máximo de 5,3%. Essa taxa superou o limite teórico de 5% para OLEDs fluorescentes convencionais. Esses resultados sugerem claramente as vantagens do processo TADF na obtenção de alta eficiência de EL através da colheita de estados excitados de spin-tripletos. Posteriormente, em 2012, o grupo de Adachi<sup>62</sup> conseguiram atingir uma eficiência quântica EL interna de quase 100% em derivados de cianobenzeno-carbazol. Esse feito representou um avanço notável na inovação de materiais luminescentes e atraiu considerável atenção, estabelecendo esses compostos como candidatos promissores para a próxima geração de OLEDs. Esta abordagem emerge como um método altamente eficaz para colheita do estado tripletos não emissivos e convertê-los em estados excitados singletos emissivos via processo de conversão intersistema reverso (*rISC*) para aplicação em OLEDs.

Nos últimos anos, um amplo conjunto de moléculas *TADF* tem sido relatada na literatura com o objetivo principal de aprimorar a eficiência quântica de emissão, explorando a capacidade dessas moléculas de converter estados excitados não emissivo em emissivo. Esse avanço é fundamental para o desenvolvimento de diversas tecnologias optoeletrônicas, incluindo não apenas os OLEDs, mas também dispositivos eletrocromáticos, sensores e outros dispositivos fotônicos.

A atenção voltada para esses materiais se deve à ausência de metais pesados, como irídio e platina, que são comumente utilizados nas tecnologias a base dos OLEDs. A presença desses átomos pesados aumenta significativamente o acoplamento spin-órbita (*SOC*), o que pode introduzir uma mistura suficiente entre os estados singleto e tripleto tornando possível o decaimento radiativo do estado tripleto. Isso pode resultar em eficiências quânticas internas (*IQEs*) dos OLEDs a atingir 100%, o que representa um marco significativo em termos de desempenho<sup>63,64</sup>. Contudo, na aplicação, esses metais enfrentam desafios contundentes. Primeiramente, sua instabilidade é uma questão crítica. Adicionalmente, são materiais caros e tóxicos, o que não só aumenta os custos de produção, mas também as preocupações ambientais, além de serem elementos de terra raras<sup>65</sup>. Essas limitações tornam esta tecnologia a base destes átomos pesado economicamente inviável, principalmente em aplicações de grande escala, como nas indústrias. Portanto, a busca por alternativas livres de metais pesados, como os materiais

*TADF* puramente orgânicos, ganhou destaque devido à sua promissora combinação de desempenho, segurança e sustentabilidade.

Os materiais *TADF*, aplicado no desenvolvimento de OLEDs, representam a terceira geração de dispositivos, oferecendo uma abordagem inovadora para aplicações tecnológicas<sup>66</sup>. Os emissores fluorescentes de primeira geração usam apenas estados excitados singletos ( $S_1$ ) para eletroluminescência. De acordo com as estatísticas de spin, apenas 25% dos éxcitons formados são capazes de sofrer esse decaimento radiativo. Isso implica que o rendimento quântico máximo para os OLEDs dessa geração é limitado a 5%, ocorrendo entre os estados excitados  $S_1 \rightarrow S_0$ , uma vez que 75% dos estados excitados, representados pelos estados tripletos  $T_n$ , se dissipam como energia térmica<sup>67</sup>, conforme a *Figura 17*.

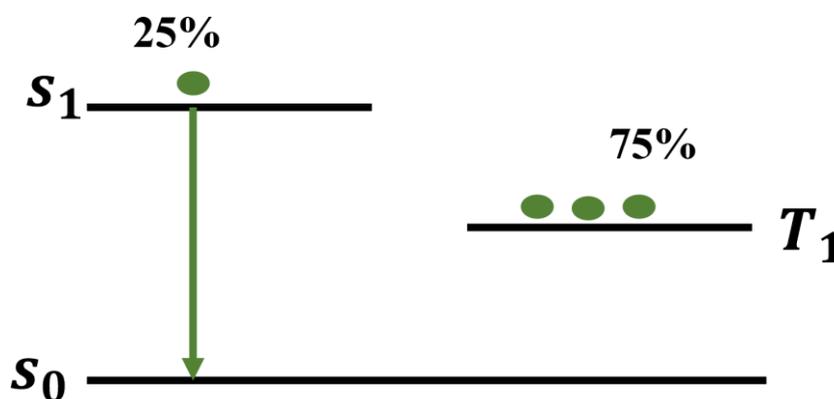


Figura 17: Representação esquemática do mecanismo de eletroluminescência em OLEDs: fluorescência, limitada até 25% de EQI. (Adaptada<sup>39</sup>)

A segunda geração, os chamados emissores fosforescentes, conforme esquematizado na *Figura 18*, tem o objetivo de utilizar os 75% de éxcitons tripletos formados. A fosforescência, originalmente é uma transição proibida por spin, e torna-se possível devido ao forte acoplamento spin-órbita induzido por metais pesados, como mencionado anteriormente<sup>67</sup>. Esta capacidade intrínseca desses materiais em induzir elevados *SOC* entre os estados tripletos e singletos dos complexos moleculares possibilita a eficiência desse processo. Como resultado deste fenômeno, os éxcitons eletrogerados são eficientemente capturados pelo estado  $T_1$  através do cruzamento entre sistemas<sup>68</sup> (*ISC*)  $S_1 \rightarrow T_1$ . Consequentemente, observa-se uma maior viabilidade no processo de decaimento do estado tripleto  $T_1 \rightarrow S_0$ , e essas otimizações propiciam a perspectiva de alcançar plenamente a utilização dos 100% dos éxcitons gerados.

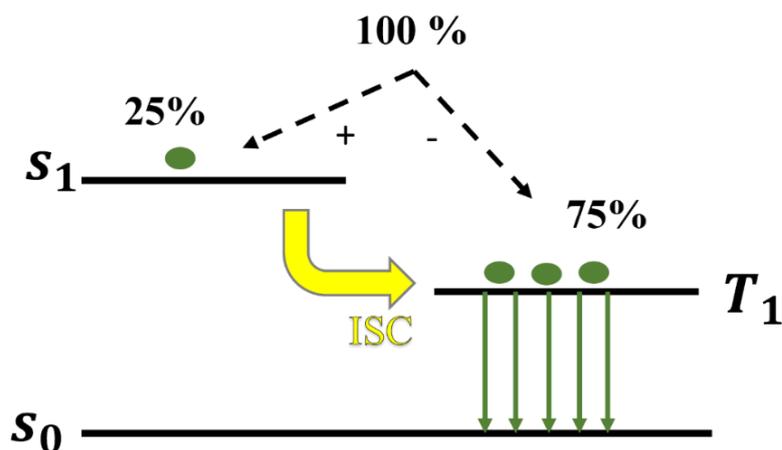


Figura 18: Representação esquemática do mecanismo de eletroluminescência em OLEDs: fosforescência, pode atingir até 100% de EQI<sup>39</sup>.

A terceira geração, fundamenta-se em moléculas puramente orgânicas que exibem *TADF*, conforme ilustrado na *Figura 19*, as quais são constituídas a base no design molecular de um sistema doador (*D*), rico em elétrons ligado a um grupo aceitador (*A*), deficiente em elétrons.

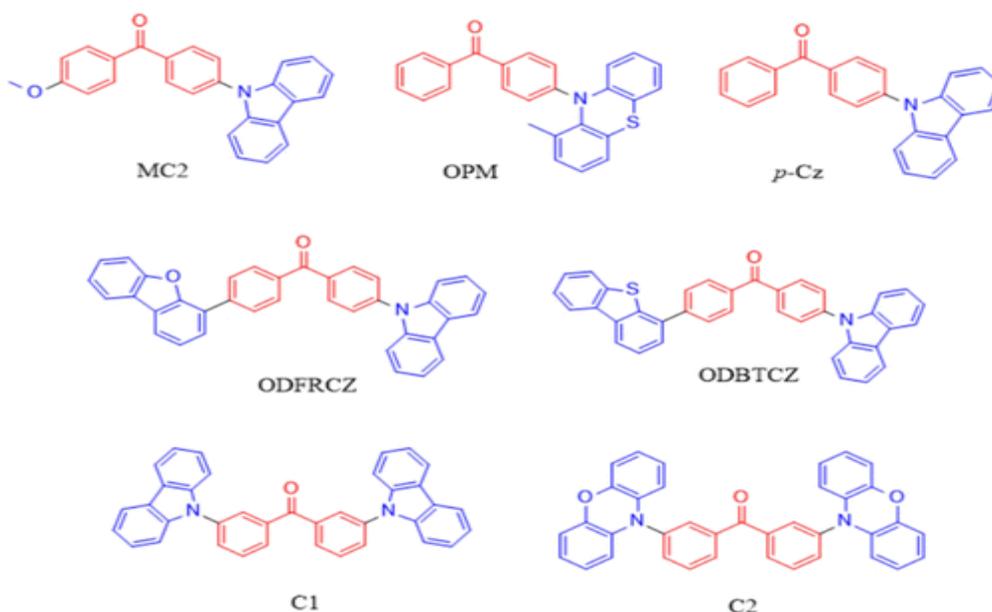


Figura 19: Estrutura molecular dos grupos doador (azul) e aceitador (vermelho), destacando diferentes arranjos moleculares para moléculas de TADF<sup>69</sup>.

O mecanismo *TADF* é descrito esquematicamente na *Figura 20*. Os emissores de *TADF* são conhecidos por exibir dois tipos distintos de fotoluminescência (*PL*): a fluorescência, ou fluorescência imediata (*PF*) que advém dos estados eletrônicos formados diretamente em  $S_1$  podem decair diretamente para o estado fundamental ( $S_0$ ) ( $k_F = k_f + k_{IC}$ ), caracterizada por uma vida útil em escala de nanossegundos, na qual, o éxciton no estado singlete não envolve interações com o estado tripleto, ou podem sofrer

cruzamento intersistema  $k_{ISC}$  para o estado tripleto ( $T_1$ ). Os estados excitados tripletos ( $k_{PH}$ ) podem então decair para o estado fundamental via fosforescência ( $k_{ph}$ ) ou conversão interna ( $k_{IC}$ ), ( $k_{PH} = k_{ph} + k_{IC}$ ) ou sofrer cruzamento intersistema reverso  $k_{rISC}$  e voltar ao estado singlete, onde podem então decair radiativamente para o estado fundamental dando origem à fluorescência atrasada ( $TADF$ ), com uma vida útil em escala de milissegundos<sup>69-74</sup>. Embora a fluorescência imediata e a atrasada compartilhem o mesmo espectro de emissão, elas apresentam diferentes tempos de vida e respostas de intensidade distintas à temperatura ambiente.

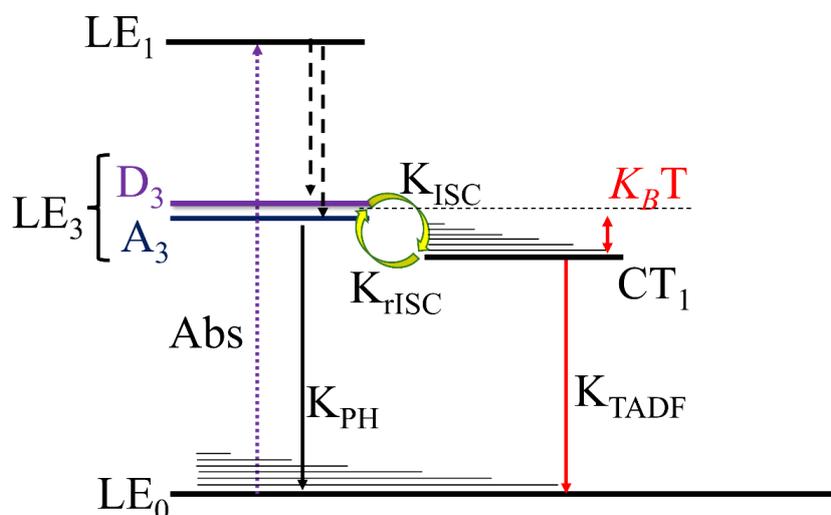


Figura 20: Representação simplificada dos níveis eletrônicos de energia e constantes envolvidas no mecanismo cinético do TADF.

No sistema da figura acima, para alcançar uma pequena divisão de energia entre os estados excitados singlete e tripleto, as moléculas são projetadas com estados excitados de forte caráter de  $CT$ . Isso resulta em uma nova configuração de emissão, ou seja, a lacuna de energia entre os estados singlete-triplete ( $\Delta E_{ST}$ ), situa-se em um novo estado mediador entre o estado singlete de  $^1CT$  e o estado tripleto mais baixo no sistema localizado em uma das unidades, D ( $^3D$ ) ou A ( $^3A$ ), (estado excitado localizado  $^3LE$ ). Esse rearranjo resulta em um alinhamento isoenergético da ordem de  $K_B T$  entre os estados  $^3LE$  e  $^1CT$ , permitindo assim o  $rISC$  entre os estados, uma situação ideal para alcançar a máxima eficiência do TADF<sup>72,75,76</sup>.

Para um material  $TADF$ , a minimização de energia  $\Delta E_{ST}$  ( $< 0,025 eV$ ) entre os estados  $S_1$  e  $T_1$  é o critério mais importante para alcançar alta eficiência no processo<sup>75</sup>. Um  $\Delta E_{ST}$  minimizado favorece a eficiente transferência de energia do estado singlete

excitado para o estado tripleto, otimizando assim a conversão de tripletos em singletos e, conseqüentemente, melhorando a eficiência do dispositivo.

Essa energia,  $\Delta E_{ST}$  governa a taxa de *rISC* ( $K_{rISC}$ ) de acordo com a seguinte distribuição de Boltzmann:

$$K_{rISC} = A \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{ST}}{K_B T} \right\} \quad (Eq. 10)$$

Onde  $K_{rISC}$  é a taxa constante do cruzamento intersistema reverso,  $A$  é o fator de frequência,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Se a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto ( $\Delta E_{ST}$ ) for da ordem de  $K_B T$ , então há a probabilidade de os éxcitons tripleto realizarem *rISC* para o estado singlete, utilizando a energia térmica a temperatura ambiente<sup>70</sup>. Esse processo é caracterizado como endotérmico. A conversão  $K_{rISC}$  resultará em uma emissão com distribuição espectral semelhante à fluorescência direta, porém com um tempo de decaimento substancialmente prolongado.

Uma implicação imediata dessa correlação é que uma diferença substancial de energia ( $\Delta E_{ST}$ ) resulta em uma taxa de *rISC* ( $K_{rISC}$ ) mais lenta e, conseqüentemente, um atraso mais longo na fluorescência ( $K_{DF} = \frac{1}{\tau_d}$ ). Nesse contexto, o tempo de vida da fluorescência atrasada ( $\frac{1}{\tau_d}$ ) tende a diminuir à medida que a taxa de *rISC* ( $K_{rISC}$ ) ou a taxa de *ISC* ( $K_{rISC}$ ) aumentam<sup>77,78</sup>. Com base nessa equação 10, é possível obter um gráfico relevante denominado gráfico de Arrhenius, que possibilita a estimativa da energia de ativação do processo.

Ao calcular a energia do singlete mais baixo, geralmente são levados em conta três aspectos distintos:

1. A energia do orbital  $E_{orb}$ ;
2. A energia de repulsão dos elétrons  $K$ , correção coulombiana de primeira ordem;
3. A energia de troca  $J$ , correlação primeira ordem de natureza mecânico-quântica aborda a repulsão entre elétrons, resultado do princípio de exclusão de Pauli, que influencia ambos os elétrons não emparelhados, ou seja, um elétron no orbital *HOMO* e o outro do *LUMO*.

A energia dos estados excitados singlete e tripleto pode ser expressa em relação à energia de troca<sup>79,80</sup>, descrita através das seguintes equações:

$$E_{S_1} = E_{orb} + K + J \quad (Eq. 11)$$

$$E_{T_1} = E_{orb} + K - J \quad (Eq. 12)$$

$$\Delta E_{ST} = E_{S_1} - E_{T_1} = 2J \quad (Eq. 13)$$

Onde  $E_{S_1}$  e a energia do singlete mais baixo e  $E_{T_1}$  e a energia do tripleto mais alto. A partir da equação 13, torna-se evidente que a minimização da diferença de energia entre os estados singlete e tripleto requer a minimização da energia de troca<sup>80,81</sup>, a qual é calculada utilizando a equação 14.

$$J = \iint \phi(r_1)\Psi(r_2) \left( \frac{e^2}{r_1-r_2} \right) \phi(r_2)\Psi(r_1) dr_1 dr_2 \quad (Eq. 14)$$

Nessa equação,  $\phi$  e  $\Psi$  representam as funções de onda do *HOMO* e *LUMO*, respectivamente, enquanto  $r_1 - r_2$  indica a separação espacial entre o *HOMO* e o *LUMO*, e representa a carga do elétron. Para minimizar a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto ( $\Delta E_{ST}$ ), é necessário reduzir a energia de troca. Dois parâmetros podem levar a um valor de  $J \approx 0$ : (I) diminuir a sobreposição entre as funções de onda  $\phi$  e  $\Psi$ , ou seja, do *HOMO* e o *LUMO* na molécula, e (II) aumentar a distância de separação entre os dois elétrons. Para satisfazer essas condições, as moléculas *TADF* são compostas por grupos doadores-aceitadores ( $D - A$ ), onde o caráter do estado de transferência de carga faz a separação espacial dos elétrons. E uma possível orientação ortogonal entre as unidades  $D - A$ , visa minimizar a sobreposição das funções de onda<sup>70,81-84</sup>, conforme ilustrado na *Figura 21*. Isto, por sua vez, resulta na formação de estados excitados com forte caráter *CT*, contribuindo para a minimização da diferença de energia entre os estados singlete e tripleto ( $\Delta E_{ST}$ ).

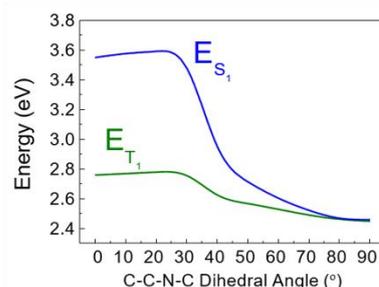
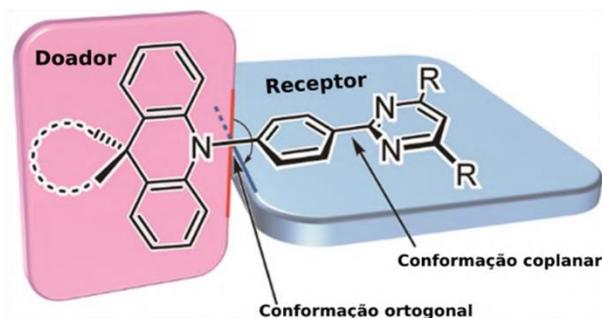


Figura 21: Design de moléculas (D-A) para emissão baseada em TADF, com uma representação esquemática da divisão do nível de energia, impulsionada pela equação de energia de troca<sup>85</sup>.

### 1.8 Aniquilação Tripleto-triplete (TTA)

A interação entre moléculas com estados tripletos excitados podem iniciar processos de aniquilação. Pela estatística do spin após a excitação e *ISC*, dois estados excitados tripletos de diferentes moléculas podem colidir e originar um estado excitado intermediário, que pode transitar para os níveis singleto, triplete ou quintuplete. 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%. Se essa energia intermediária for suficiente para superar a diferença de energia entre o estado excitado triplete e o estado excitado singleto de uma molécula, um dos elétrons do estado tripletos pode fazer a transição para o estado singleto e, posteriormente, decair. Esse processo é denominado *TTA*, conforme mostra a *Figura 22*. O espectro de emissão é semelhante ao da fluorescência, com um tempo de vida mais longo do que a fluorescência e mais curto do que a fosforescência. Estados tripletos com tempos de vida prolongados favorecem o processo *TTA*<sup>39,86</sup>.

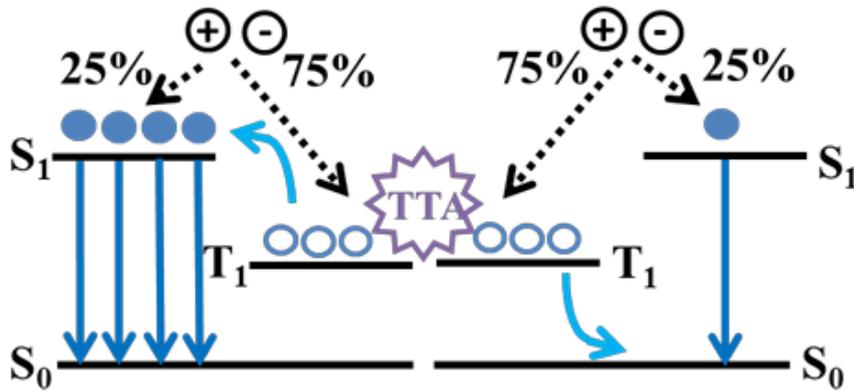


Figura 22: Mecanismo de emissão: TTA<sup>39</sup>

### 1.9 Dispositivos Emissores de Luz Orgânicos (OLEDs)

Os OLEDs são dispositivos compostos por camadas orgânicas semicondutoras situadas entre dois eletrodos, construídos a partir da sobreposição de multicamadas de filmes orgânicos. Essa tecnologia utiliza materiais orgânicos que emitem luz quando excitados por uma corrente elétrica. O princípio básico de funcionamento dos OLEDs envolve o fenômeno da eletroluminescência (*EL*), onde a luminescência é gerada por um campo elétrico. Ao aplicar uma tensão aos eletrodos, os portadores de carga (elétrons e buracos) são conduzidos à região de junção, onde se recombinam e emitem luz<sup>87</sup>.

Para melhor compreender o mecanismo de funcionamento de um OLED, a *Figura 23* ilustra a arquitetura típica de um dispositivo OLED: um ânodo transparente de óxido de índio e estanho (*ITO*), depositado sob um substrato rígido ou flexível; camadas orgânicas que desempenham funções específicas como injeção, transporte e bloqueio de cargas; uma camada emissora que é responsável pela geração da luz; e um cátodo metálico que completa a estrutura<sup>87,88</sup>.

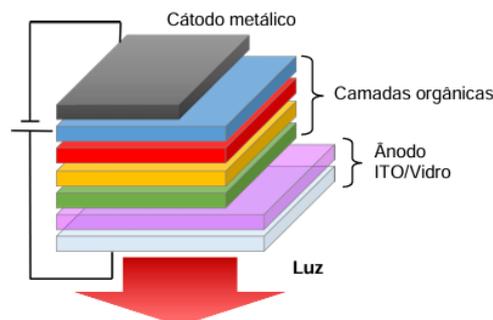


Figura 23: Representação da uma estrutura de um OLED<sup>89</sup>.

A *Figura 24* ilustra o diagrama rígido de energia de um OLED, detalhando os níveis de energia das camadas *HOMO* e *LUMO* de cada componente do dispositivo. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre o ânodo e o cátodo, uma corrente elétrica é gerada, fluindo através das multicamadas orgânicas que compõem o OLED. O cátodo, que é o eletrodo negativo, injeta elétrons na camada transportadora de elétrons (*CTE*), que os conduz até a camada emissora (*CE*)<sup>68,90</sup>.

Simultaneamente, o ânodo, o eletrodo positivo, injeta buracos na camada transportadora de buracos (*CTB*), que os leva até a camada emissora. No interior da camada emissora, os elétrons e buracos se movem em direções opostas devido à diferença de potencial aplicada, encontrando-se na zona de recombinação da camada emissora.

Nesta zona de recombinação, os elétrons e buracos se combinam para formar éxcitons, que são quase-partículas neutras que transportam energia, mas não possuem carga elétrica. A formação de éxcitons ocorre devido à interação coulombiana entre os elétrons e buracos<sup>68,90</sup>. Esses éxcitons transferem energia para as moléculas na camada emissora, excitando-as para os estados de maior energia, como os estados singleto e tripleto.

A emissão de luz ocorre quando essas moléculas excitadas retornam ao estado de menor energia (estado fundamental), emitindo fótons no processo. A cor da luz emitida pelo OLED é determinada pela diferença de energia entre os estados excitados e o estado fundamental das moléculas na camada emissora. Esse processo de emissão de luz resulta da recombinação de elétrons e buracos e da subsequente formação e decaimento de éxcitons. Esses processos constituem o princípio de funcionamento de um OLED.

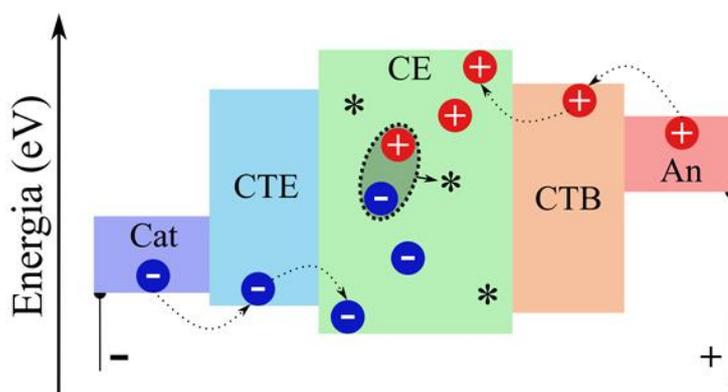


Figura 24: Diagrama esquemático e simplificado da estrutura de um OLED. Da esquerda para a direita, estão representados o cátodo (Cat), a camada transportadora de elétrons (CTE), a camada emissora (CE), a camada transportadora de buracos (CTB) e, por fim, o ânodo (An). A seta vertical indica os níveis de energia em elétron-volts (eV), mostrando a movimentação das cargas através das camadas do dispositivo<sup>68</sup>.

Para produção de OLEDs e dispositivos optoeletrônico, é de crucial relevância calcular a tanto eficiência quântica de emissão interna (*IQE*) quanto a eficiência quântica de emissão externa (*EQE*). A *IQE* se refere à fração de portadores de carga excitados que contribuem para a emissão de fótons dentro do dispositivo, enquanto a *EQE* é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de portadores de carga injetados e pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\eta_{ext} = \eta_{int}\eta_{out} = (\gamma\eta_r\phi_{PL})\eta_{out} \quad (Eq. 15)$$

Onde  $\eta_{int}$  é o *IQE* e  $\eta_{out}$  é a eficiência de desacoplamento. Entre eles,  $\eta_{int}$  representa o resultado cumulativo da eficiência de recombinação do transportador ( $\gamma$ ), eficiência do éxciton radiativo ( $\eta_r$ ) e rendimento quântico de fotoluminescência (*PLQY*,  $\phi_{PL}$ )<sup>70,91</sup>.

A pureza da cor da luz emitida é determinada por meio de um sistema de coordenadas estabelecido pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE)<sup>92</sup>, composto por três componentes: vermelho (*x*), verde (*y*) e azul (*z*). Como o valor (*z*) pode ser deduzido a partir da equação  $x + y + z = 1$ , muitas vezes é omitido. No do sistema CIE são geralmente representadas usando apenas os coeficientes *x* e *y*, e visualizadas em um gráfico bidimensional como ilustrado na *Figura 25*.

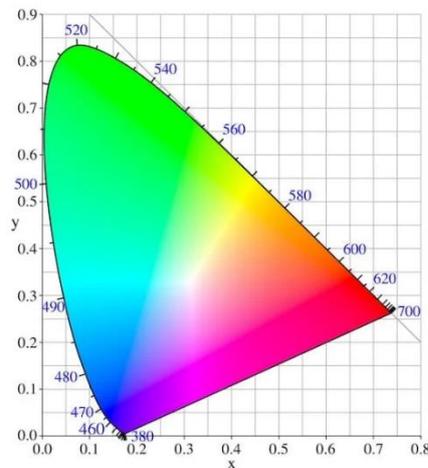


Figura 25: Plano de cromaticidade do espaço de cores<sup>93</sup>.

## 2 Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, apresentaremos detalhadamente os materiais e os métodos experimentais utilizados no estudo desta dissertação. Esta descrição é fundamental para assegurar a transparência e a reprodutibilidade do nosso trabalho, permitindo que outros pesquisadores possam replicar nossos experimentos. Inicialmente, apresenta-se o material empregado, incluindo uma lista detalhada de todos os equipamentos, ferramentas e insumos necessários, com suas especificações técnicas. Em seguida, abordaremos os métodos adotados para a coleta, análise e interpretação dos dados, subdividindo esta parte em várias etapas desde a preparação do ambiente experimental até os procedimentos específicos utilizados durante a execução do estudo. Além disso, informamos que todas as medições foram realizadas no Laboratório de Fotofísica Molecular da Universidade Federal de Itajubá, e no grupo de pesquisa OEM Departamento de Física da Universidade de Durham, com a colaboração do grupo de pesquisa Organic Electroactive Materials (OEM) sob a supervisão do professor Dr. Andrew P. Monkman e do professor Dr. Fernando B. Dias e o no grupo GEM sob supervisão do professor Alexandre Marletta do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

### 2.1 Material de Estudo: Ren-46

Neste estudo, investiga-se a fotofísica de fluorescência atrasada ativada termicamente (*TADF*) de uma molécula assimétrica doadora-aceitadora, composta pela fenoxazina como parte doadora e o *dibenzotiofeno – S,S – dióxido (DBZ)* como parte aceitadora, denominada *Fenoxazina – DBZ<sup>2</sup> (Ren-46)*, cuja sua massa molecular é  $397,45 \text{ g/mol}$ . Sintetizado e com pureza testada pelo professor Zhongjie Ren, Beijing University of Chemical Science Technology, Beijing, China. A estrutura da Fenoxazina-DBZ é apresentada na *Figura 26*, que exhibe uma configuração quase perpendicular entre as unidades doadoras (*D*) e aceitadoras (*A*). Além disso, foram estudadas individualmente as partes doadoras e aceitadoras da molécula, permitindo uma análise detalhada de suas contribuições separadas para as propriedades fotofísicas observadas.

---

<sup>2</sup> Fenoxazina-DBZ: Síntese realizada pelo Prof. Dr. Zhongjie Ren, College of Materials and Engineering, Beijing University of Chemical Science Technology, Beijing, China.

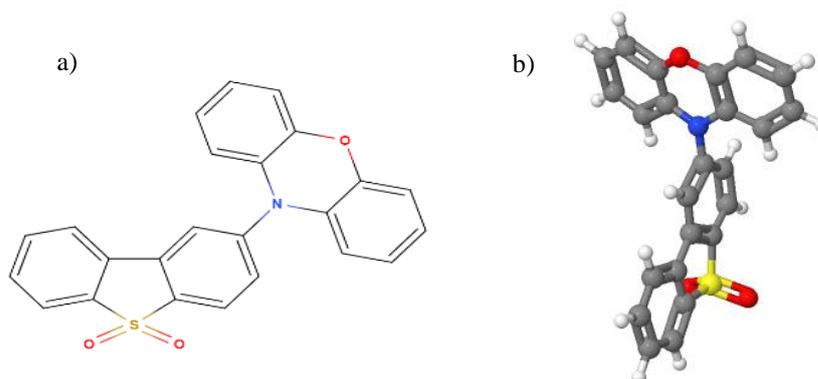


Figura 26: a) Estrutura molecular da Fenoxazina-DBZ; b) Estrutura 3D estabilizada.

## 2.2 Preparado das Soluções

No presente trabalho, foi inicialmente avaliada a solubilidade do material *Ren* – 46 em diferentes meios em função da polaridade, incluindo clorofórmio, diclorometano (*DCM*), tetraidrofurano (THF), acetonitrila e tolueno. O principal objetivo desses testes foi identificar os solventes capazes de dissolver completamente o material, garantindo dados confiáveis e reproduzíveis para a análise precisa de suas propriedades físico-químicas.

Para o preparo das soluções, foi medido 1,6 mg da *Ren-46* para cada um dos solventes mencionados acima, utilizando uma balança analítica (*SHIMADZU AUY220*), apresentada na *Figura 27*. As pesagens foram realizadas com o auxílio de frascos de vidro âmbar de capacidade de 1,5 mL, nos quais o material foi inserido com o auxílio de uma espátula.



Figura 27: Balança analítica, utilizado para pesagem das amostras.

Após a pesagem das massas, realizou-se a dissolução do material utilizando quatro béqueres de 5 mL, cada um contendo um dos solventes (clorofórmio, DCM, THF, acetonitrila e tolueno). Com uma micropipeta de volume variável 100 – 1000  $\mu\text{L}$ , adicionou-se 1,5 mL de cada solvente nos respectivos frascos âmbar contendo o material a ser dissolvido. Para assegurar a completa dissolução, inseriu-se uma barra magnética dentro de cada frasco, que foram então transferidos para um agitador magnético (Colema 78HW-1), para homogeneização das soluções, conforme a *Figura 28*.

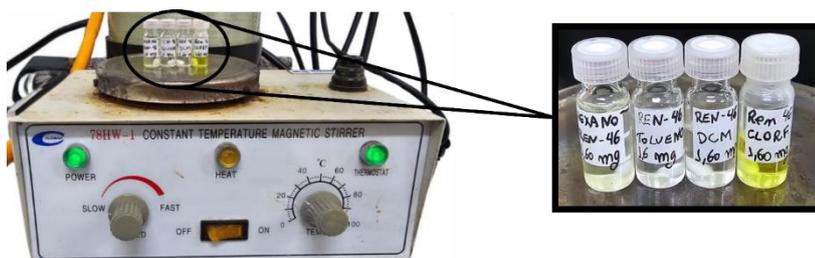


Figura 28: Soluções homogeneizadas sobre o agitador magnético.

### 2.3 Preparo dos substratos de quartzo

Os materiais utilizados necessitam de um suporte físico para serem depositados, e essa função é desempenhada pelo substrato. Como serão empregadas técnicas experimentais que utilizam luz na região do ultra violeta visível (UV-Vis), motivo, o qual, os substratos de quartzo foram escolhidos, uma vez que estes não absorvem nesta faixa espectral. A escolha do quartzo também se deve à sua alta resistência térmica e estabilidade, garantindo que os substratos não interfiram nos resultados das medições ópticas.

A limpeza dos substratos é um passo crítico, pois qualquer contaminação ou resíduo pode causar espalhamento da luz e comprometer a precisão dos dados. O processo de descontaminação foi realizado dentro de uma capela de exaustão, oferecendo proteção ao usuário e ao ambiente contra a exposição a gases nocivos e derramamento de produtos químicos.

A limpeza dos substratos de quartzo foi feita utilizando uma solução de ácido nítrico, devido à sua capacidade de degradar moléculas orgânicas. Para este procedimento, um béquer de 50 mL contendo o ácido foi utilizado, onde os substratos de quartzo foram mergulhados e deixados por 30 minutos para efetuar a limpeza. Após esse intervalo, o solvente foi descartado corretamente, seguindo procedimentos de segurança

ambiental, para a neutralização do ácido. Em seguida, os substratos foram lavados com água e retirados individualmente com uma pinça e deixados para secar.

Para verificar possíveis contaminações remanescentes, os substratos de quartzo foram expostos a uma fonte de luz UV-Vis para observar qualquer fluorescência residual. Caso fosse constatada alguma emissão, o processo de limpeza era repetido até que nenhuma contaminação fosse detectada. Após essa verificação, os substratos foram mergulhados no mesmo solvente das soluções a serem depositadas e reservados para uma segunda secagem. Com a finalização desta etapa, os substratos de quartzo estavam prontos para a utilização no preparo dos filmes finos. Os substratos de quartzo utilizados têm dimensão  $10 \times 5 \text{ mm}$ , onde foram depositadas as soluções.

## 2.4 Preparo dos Filmes por Spin Coating

Para o preparo do filme fino da *Ren* – 46, o material foi incorporado a uma matriz inerte de Zeonex (massa molar  $480000 \text{ g/mol}^{94}$ ), uma vez que a formação de um filme fino com *Ren* – 46 puro se mostrou inviável. O Zeonex foi selecionado devido às suas propriedades ópticas e estabilidade mecânicas, que previne a formação de agregados. Essas características tornam o Zeonex uma escolha ideal para a formação de filmes finos uniformes e de alta qualidade. A estrutura molecular do Zeonex, um polímero cicloalcano, é ilustrado na *Figura 29*.

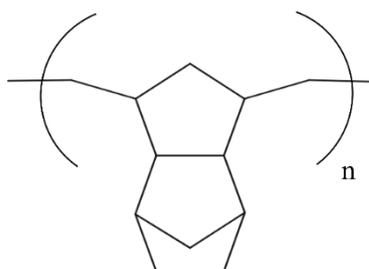


Figura 29: Estrutura do Zeonex.

A preparação da solução envolveu a dissolução do Zeonex em clorofórmio, utilizando uma concentração de  $100 \text{ mg/mL}$ . Para a preparação dos filmes finos, os substratos de quartzo foram utilizados e armazenados em uma placa de Petri para garantir a organização e evitar contaminação cruzada.

O equipamento utilizado para a preparação dos filmes finos foi um Spin Coater Laurell (*WS-200-4C*), conforme ilustrado na *Figura 30a*. Este dispositivo dispõe de um

motor que permite a rotação do substrato, juntamente com uma bomba de sucção que garante a fixação do substrato por meio de vácuo.

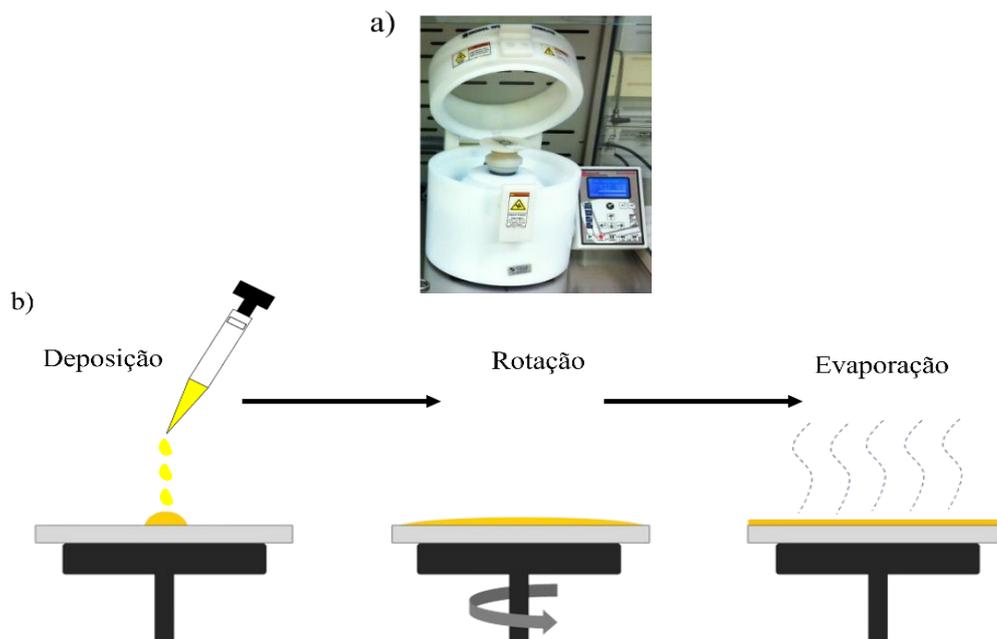


Figura 30: Fotografia do equipamento de Spin Coating, b) Método Spin Coating de produção de filmes fino polimérico<sup>95</sup>.

O spinner é equipado com controles de velocidade e tempo, além de uma cobertura de acrílico transparente com uma pequena abertura no topo, que permitindo a deposição manual ou automática de materiais em solução. Adicionalmente, possui válvulas de exaustão e de fluxo de entrada de gás para criar atmosferas controladas, bem como diferentes tipos e tamanhos de suportes para o substrato.

A técnica empregada para o preparo dos filmes o Spin Coating (ver *Figura 30b*), que permite a deposição uniforme de filmes finos de moléculas orgânicas a partir de uma solução. Este processo de formação do filme por centrifugação utiliza a rotação do substrato para garantir uma uniformidade do filme fino a ser produzido. A espessura do filme pode ser ajustada variando os parâmetros de aceleração e da velocidade angular a partir do equipamento<sup>96</sup>.

Primeiramente, 200  $\mu\text{L}$  da solução, composta por 40  $\mu\text{L}$  de *Ren - 46* e 160  $\mu\text{L}$  de *Zeonex*, previamente homogeneizada, é dispersa manualmente sobre o substrato, com o auxílio de uma micropipeta de volume variável 100 – 1000  $\mu\text{L}$ . Em seguida, o spinner é ligado com uma aceleração de 200 rotações por segundo e uma velocidade máxima de 1500 rotações por minuto, mantendo o substrato nesta velocidade por dois minutos, garantindo assim a formação de um filme fino e uniforme.

Após a aplicação, os filmes são deixados para secar em um ambiente controlado, cobertos com papel alumínio para evitar contaminação e assegurar a evaporação lenta e completa do solvente residual. Esse processo resulta na formação de filme fino uniforme e de alta qualidade, prontos para análises fotofísicas subsequentes, permitindo uma investigação precisa das propriedades do material incorporado na matriz de Zeonex.

Após o preparo do filme, este está pronto para a coleta dos dados.

### 3 Técnicas Experimentais

Os trabalhos experimentais envolvidos na análise da *Ren – 46* abrangem uma série de técnicas sofisticadas. Inicialmente, foram realizadas medidas de absorção *UV – Vis* e fotoluminescência em estado estacionário. Experimentos resolvidos no tempo, aplicados tanto em solução quanto no estado sólido. Além disso foram conduzidas medidas em função da temperatura e coleta a eficiência quântica de emissão (*PLQY*), proporcionando uma análise detalhada das propriedades fotofísica do material.

#### 3.1 Espectroscopia óptica de Absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção é uma técnica que consiste em obter dados da absorção óptica de uma amostra por meio de um feixe de luz incidente cujo comprimento de onda varia do infravermelho até o ultravioleta. A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, por esse motivo a espectroscopia de absorção na região do *UV – Vis* tem ampla aplicação na caracterização de diversas substâncias.

O princípio de medição da *Ren – 46*, foi feito através de um espectrofotômetro *UV-Vis (Varian Cary 50 UV-vis Scan)* na região do ultravioleta-visível, cujos comprimentos de onda variam de *200 nm a 1000 nm*. Logo, para este trabalho a região analisada foi entre *250 a 600 nm*. Possibilitando estabelecer as relações entre os grupos funcionais e a existência de conjugações, que estão associadas às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares.

O conceito empregado, por trás do espectrofotômetro *UV-Vis* é apresentado na *Figura 31a*. Consiste em uma fonte de luz, uma lâmpada de xênon (1), que emite um espectro envolvendo todas as faixas de comprimento de onda que o aparelho engloba. O feixe de luz emitido é colimado por lentes e passa por duas grades de difração (2), é o monocromador, onde, o comprimento de onda de excitação é escolhido em (3), atravessando a amostra, em solução contida dentro de uma cubeta, ou em filme (4). Uma parte desta energia é absorvida pela solução/filme e uma outra parte é transmitida e

espalhada. O fotodetector capta a diferença entre esta energia transmitida e a energia incidente inicial (5), obtendo assim, o espectro de absorção, esquema este apresentado na *Figura 31b*, conforme apresentado no referencial teórico (lei de Beer-Lambert). As intensidades de absorção e os perfis espectrais obtidos são essenciais para análises subsequentes, incluindo a determinação do coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ).

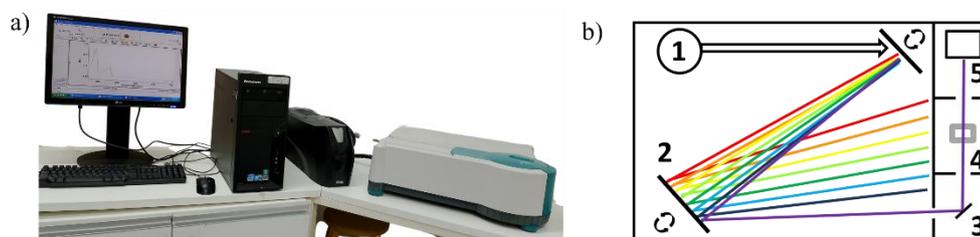


Figura 31: a) Foto do equipamento utilizado para as medidas de abs; b) Representação esquemática do funcionamento do espectrofotômetro UV-Vis.

### 3.2 Fotoluminescência em Estado Estacionário e em Função da Temperatura

As medidas de fotoluminescência em estado estacionário foram realizadas tanto em função da temperatura quanto em temperatura ambiente. As medidas em estado estacionário foram realizadas em solução (Clorofórmio, DCM, THF e Tolueno), e em filme fino, utilizando uma matriz inerte de Zeonex. Para assegurar a consistência dos resultados em função da temperatura, todas as medições foram conduzidas sob as mesmas condições experimentais, utilizando o mesmo tempo de integração e a mesma potência da fonte de excitação.

As caracterizações das amostras foram feitas utilizando um Espectrômetro Fluorolog (*Horiba Jobin Yvon – FL3-22*), ilustrado na *Figura 32a*. As medições foram feitas tanto em solução e em filme fino. O Fluorolog converte a intensidade da luz emitida em um sinal eletrônico que é interpretado via software, fornecendo assim, o espectro de *PL*. As medições em solução foram conduzidas utilizando uma cubeta de quartzo com capacidade de 3,5 mL, que foi devidamente posicionada no suporte de porta-cubetas do Fluorolog. O procedimento para as amostras em filme fino foi análogo, utilizando um suporte apropriado para garantir a estabilidade e a precisão das medições.

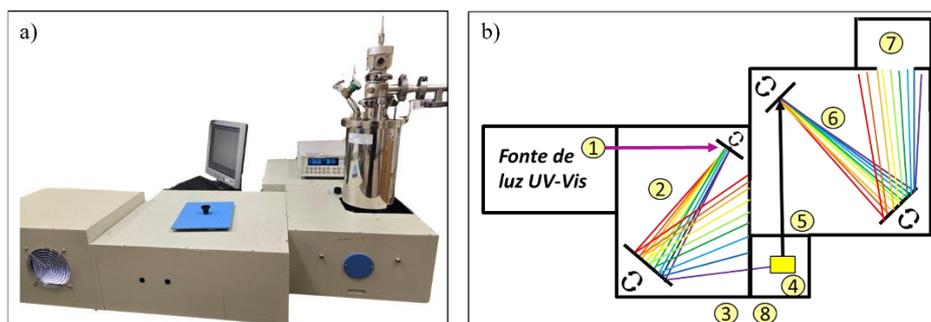


Figura 32: Fotografia do Fluorolog utilizado para realização das medidas; b) Esquema experimental do equipamento.

O princípio de funcionamento do espectrômetro Fluorolog é esquematizado na *Figura 32b*. O processo inicia com a excitação das amostras, que é realizada usando uma lâmpada de xenônio (Xe) (1). A luz emitida por essa lâmpada engloba todas as faixas do espectro UV-Vis e passa por monocromador duplo (2), que seleciona o comprimento de onda específico desejado para a excitação da amostra. O comprimento de onda de excitação escolhido incide então sobre a amostra (4), que pode estar na configuração de solução quanto em filme. Para a detecção da *PL*, a luz emitida pela amostra é coletada em uma configuração de ângulo reto e passa por outro monocromador duplo (6), antes de ser capturada por um fotomultiplicador (7). Este dispositivo converte o sinal óptico em sinal elétrico, sendo esse transferido para o computador, na qual é feito a aquisição dos dados, obtendo assim o espectro de *PL*. O sinal é normalizado em função da intensidade da luz incidente, o que permite a comparação dos espectros de *PL* em função dos comprimentos de onda de excitação.

Os espectros de emissão são obtidos através de uma varredura sistemática dos comprimentos de onda, mantendo-se fixo o comprimento de onda de excitação, o que permite a coleta de dados em cada comprimento de onda específico. Os ajustes no tamanho das aberturas das fendas (3) para fotoexcitação e *PL* são essenciais para controlar a quantidade de luz que entra e sai do sistema. Adicionalmente, o equipamento permite a inclusão de um criostato (8), que é posicionado para permitir medidas em condições de vácuo e em função temperaturas, proporcionando um ambiente controlado para análises precisas das propriedades ópticas das amostras.

A fotoexcitação (*PLE*) envolve a coleta de fotoluminescência da amostra em um comprimento de onda fixo enquanto se varia o comprimento de onda de excitação. Isso é feito com o intuito de determinar a eficiência da *PL* em função do comprimento de onda e comparar com o espectro de absorção. Dessa forma, é possível identificar e relacionar

quais transições eletrônicas são responsáveis pelo decaimento radiativo. Além disso, essa técnica permite encontrar a eficiência máxima, onde a *PL* é mais intensa, devido aos éxcitons que têm a maior probabilidade de recombinação dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental.

As medidas de *PL* em função da temperatura foram realizadas utilizando um criostato *Janis VNF100*, ilustrado na *Figura 33a*, que possui duas câmaras. A câmara externa é acoplada a uma bomba de vácuo (*Pfeiffer DUO line*). Para evitar a condensação de vapor de água nas janelas óticas do criostato, é necessário manter a câmara externa sob vácuo. A câmara interna é resfriada por nitrogênio líquido, e a temperatura foi controlada por um controlador de temperatura (*LakeShore Modelo-332*), tanto para o resfriamento quanto para o aquecimento da amostra. Esse controle permitiu a obtenção dos espectros em função da temperatura, no intervalo de 80 K a 320 K, com uma variação de temperatura de 10 K.

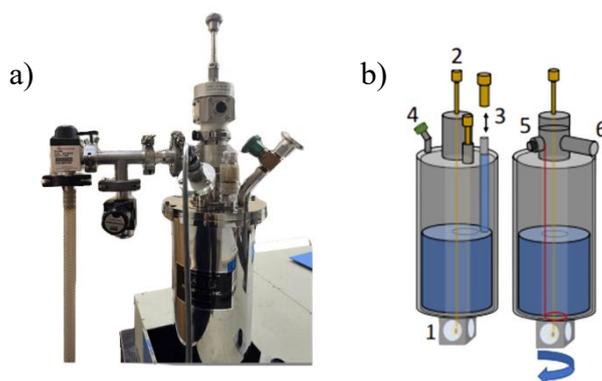


Figura 33: a) Fotografia do criostato; b) Diagrama experimental do criostato<sup>71</sup>.

O espectro de *PL* em função da temperatura foi obtido utilizando o criostato mencionado anteriormente, cujo funcionamento é esquematicamente representado na *Figura 33b*. Este criostato inclui uma câmara de amostra com janelas duplas de quartzo (1), onde o suporte da amostra está localizado. Ajustes na altura e no ângulo do filme são realizados por meio de um estágio *z – theta* manual localizado no topo do criostato (2). O sistema também conta com uma abertura para enchimento de nitrogênio (3), uma câmara de vácuo externa para isolar a câmara da amostra (4), e um plugue (5) para o controlador de temperatura conectado a válvula, que permitem o controle do nível de vácuo na câmara da amostra (6).

Para amostras em solução, utilizamos uma cubeta especial com um tubo mais longo, conforme ilustrado na *Figura 34*, projetada para se encaixar dentro do criostato.

Após estabelecer o vácuo nas câmaras interna e externa, o reservatório é preenchido com nitrogênio líquido. Esse reservatório, conectado à câmara da amostra através de um tubo capilar, permite regular o fluxo de vapor de nitrogênio que entre na câmara.



Figura 34: Cubeta que permite a remoção do oxigênio para medida em solução.

### 3.3 Desgaseificação do oxigênio em solução

Para assegurar a precisão na análise de emissão que envolve estados tripletos, é essencial remover o oxigênio presente nas soluções. Esse processo definido como degas é crucial, pois o oxigênio, devido ao seu estado fundamental ser um estado tripleto, atua como um eficiente extintor, desativando não radiativamente os estados excitados. A transferência de energia do estado excitado tripleto do cromóforo para o estado fundamental do oxigênio ocorre de maneira muito eficiente, o que compromete a qualidade das medições espectroscópicas. Portanto, a desgaseificação prévia das amostras é um passo indispensável para garantir a correta avaliação dos sinais espectroscópicos que envolvem estados tripletos.

A *Figura 35*, ilustra o processo de degas o em solução, que utiliza uma cubeta especial conectada a uma bomba de vácuo. O método consiste em congelar a solução localizado no balão volumétrico com nitrogênio líquido. Após o congelamento, a válvula é aberta e o gás é removido por uma entrada secundária acoplada à bomba de vácuo. Após alguns minutos, a válvula é fechada e a solução é mergulhada em água para aquecer até a temperatura ambiente<sup>71,97</sup>. Esse procedimento é repetido três vezes consecutivas. Finalmente, a solução desgaseificada é transferida para a cubeta de quartzo na outra extremidade da cubeta especial, pronta para ser analisada.



Figura 35: Processo de degaseificação da solução.

### 3.4 Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A *PL* resolvida no tempo é uma técnica que permite a coleta de espectros e os perfis de decaimentos da fluorescência, que tem curta duração, da fosforescência, de longa duração e da fluorescência atrasada, cuja tempo de vida é maior que o da fluorescência e menor do que a fosforescência. As medidas foram realizadas utilizando um sistema equipado com um laser pulsado: Nd: Yag (1), que opera a uma taxa de repetição de 10 *Hz* e largura de pulso de 150 *ps*. Este sistema oferece três comprimentos de onda de excitação: 266 *nm*, 355 *nm* e 532 *nm*. Alternativamente, a excitação pode ser efetuada com um laser de nitrogênio (2), modelo *MNL 100*, que opera de 1 a 30 *Hz* com uma largura de pulso de 3 *ns* e comprimentos de onda de excitação em 337 *nm*. O caminho óptico do feixe é configurado por uma série de espelhos, um espelho giratório (3,4) (0 a 90 *graus*) e um divisor de feixe (5), direcionando o feixe de luz até o suporte da amostra (6). Duas lentes convergentes colimam e focam o feixe de fotoluminescência, que é capturado por um espectrógrafo *JY-190* (7) e detectado por uma câmera *iCCD* (8) (*Stanford Computer Optics*) com resolução temporal de 200 *ps*<sup>71,97</sup>. O layout do conjunto experimental pode ser visualizado na *Figura 36*.

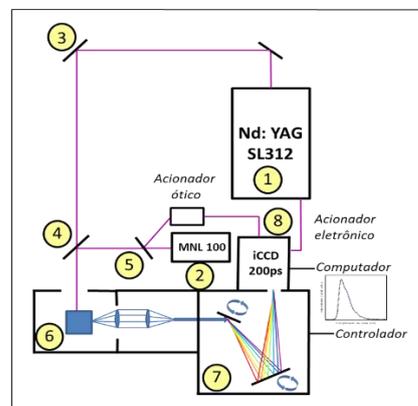


Figura 36: a) Fotografia do caminho óptico para obter a *PL* resolvida no tempo e do esquema

experimental do equipamento.

A câmera *iCCD* e o laser utilizados são sincronizados de maneiras distintas, conforme o tipo de laser em uso. No caso do laser Yag, a sincronização é realizada através de um pulso elétrico, que é enviado do laser diretamente para a *iCCD*. Já para o laser de nitrogênio, uma parte do feixe de excitação é direcionada a um fotodiodo, que, por sua vez, transmite pulsos elétricos a *iCCD*. Para a coleta de espectros, utilizamos o *software 4 Picos*, que controla a câmera. Este software permite o ajuste fino dos tempos de atraso, o momento em que inicia a coleta de fótons emitidos pela amostra e dos tempos de integração, duração da coleta de fótons, ambos com uma precisão de 0,1 ns.

A coleta de dados ocorre usando tempos de atraso e integração que aumentam de forma logarítmica, cobrindo o intervalo de tempo desejado e permitindo construir uma curva de decaimento. A *Figura 37*, mostra uma curva de decaimento obtida por essa técnica, com cada ponto dos dados representando a área integrada de cada espectro dividido pelo tempo de integração.

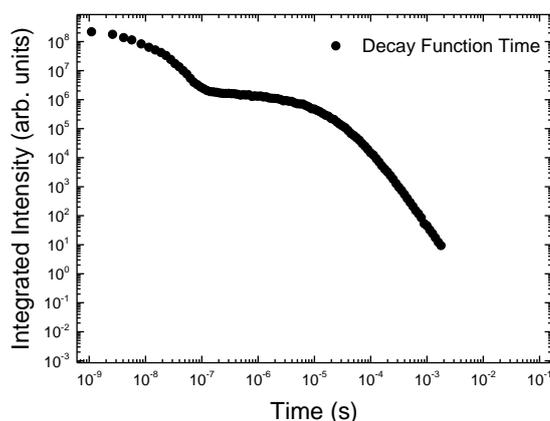


Figura 37: Representação de uma curva de decaimento da fotoluminescência resolvida no tempo.

### 3.5 Rendimento Quântico de Fotoluminescência (PLQY)

O Rendimento Quântico de Fotoluminescência (*PLQY*) é uma métrica essencial para avaliar a eficiência de materiais orgânicos emissores de luz. Ele é calculado pela razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos, como descrito pela equação 16. O *PLQY* é expresso numa escala de 0 a 1, sendo que um valor de 1 indica uma eficiência de emissão perfeita, onde cada fóton absorvido é convertido em um fóton emitido. Este parâmetro é particularmente importante no desenvolvimento de

dispositivos optoeletrônicos, como LEDs e displays orgânicos, onde materiais com altos valores de  $PLQY$  são preferíveis para maximizar o desempenho e a eficiência energética.

$$\Phi_{PLQY} = \frac{n^{\circ} \text{Fótons Emitidos}}{n^{\circ} \text{Fótons Absorvidos}} \quad (\text{Eq. 16})$$

Os valores de Rendimento Quântico de Fotoluminescência ( $PLQY$ ) foram precisamente determinados utilizando o equipamento  $PLQY$  *Quantaurus* (*QY Hamamatsu C11347*), conforme a *Figura 38*, equipado com uma esfera integradora calibrada. O procedimento de medição inicia-se com uma lâmpada de xênon que, usada como fonte de excitação, que, por meio de um monocromador, seleciona o comprimento de onda desejado. Esse sistema pode configurar tanto um comprimento de onda específico quanto realizar uma varredura completa do espectro, dependendo da necessidade experimental.

A superfície interna da esfera é revestida com um material altamente reflexivo, projetado para dispersar tanto o feixe de excitação quanto a luminescência emitida pela amostra. Essa configuração uniformiza a distribuição de luz dentro da esfera facilitando a coleta precisa tanto da potência total de luminescência emitida quanto da potência de luz de excitação absorvida pela amostra. Esta abordagem minimiza as imprecisões causadas pela direcionalidade da luminescência, tanto em amostras sólidas quanto em solução, proporcionando uma análise precisa e robusta das propriedades fotoluminescentes do material em estudo.

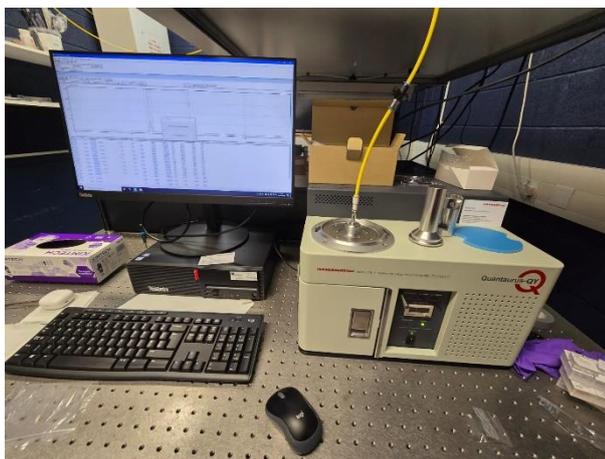


Figura 38: Fotografia do equipamento utilizado para as medições de PLQY.

## 5 Conclusão:

A pesquisa apresentada nesta dissertação evidenciou o papel fundamental dos estados tripleto localmente excitados ( $^3\text{LE}$ ) nas unidades doadora ( $D$ ) e aceitante ( $A$ ) da molécula  $D - A$  para promover a emissão eficiente de  $TADF$ . E como o ambiente externo pode afetar o efeito  $TADF$  ao estabilizar o estado emissor. A investigação fotofísica da *Fenoxazina - BTZ*, no estado sólido, revelou um alinhamento quase isoenergético entre os estados  $^3\text{LE}$  e  $^1\text{CT}$ , com  $\Delta E_{ST} \approx 0$ , o que favoreceu significativamente o processo de conversão reversa intersistema (rISC) essencial para a emissão eficiente de  $TADF$  em temperatura ambiente. Em baixas temperaturas, como esperado, a fosforescência torna-se o processo dominante. No estado sólido, foi observada uma elevada eficiência quântica de fotoluminescência ( $PLQY$ ) de 67,4%, indicando o alto desempenho do material em termos de conversão de energia de excitação em emissão luminosa. Além disso, a pesquisa demonstrou uma dependência linear da emissão de fluorescência atrasada ( $DF$ ) em relação à potência de excitação, com uma inclinação de 1, confirmando que a  $DF$  se origina do mecanismo de  $TADF$ .

Em solução, a análise do decaimento espectral da *Ren - 46* em diferentes solventes e condições de temperatura revela que a polaridade do solvente exerce uma influência significativa sobre os processos de emissão, devido a estabilização do estado de transferência de carga. Em tolueno, observam-se regimes distintos de decaimento para  $PF$  e  $DF$ , com a  $DF$  diminuindo conforme a temperatura é reduzida, devido ao aumento da estabilização do estado  $^1\text{CT}$  em baixas temperaturas. Em *THF*, a  $DF$  é praticamente extinta, evidenciando que a maior polaridade indica uma maior diferença de energia entre os estados  $^1\text{CT}$  e  $^3\text{LE}$  o que reduz a eficiência dos processos ISC e rISC e consequentemente o mecanismo  $TADF$  deixa de ser dominante.

O dispositivo OLED desenvolvido com o material *Ren - 46* apresentou uma recombinação eficiente de éxcitons na camada emissora, acima dos 5% do limite estatístico do spin, porém resultando da eletroluminescência não é de alto desempenho. O dispositivo demonstrou uma tensão de ativação de 11 V e uma eficiência quântica externa ( $EQE$ ) de 8%, destacando o papel fundamental do alinhamento entre os níveis tripleto local e o estado  $CT$ .

## 6 Referências:

1. TANG, Ching W.; VANSLYKE, Steven A. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, v. 51, n. 12, p. 913-915, 1987.
2. Advanced Information - The Nobel Prize in Chemistry 2000.
3. MARINS, J. S. Fabricação e caracterização de OLEDs utilizando novos transportadores de buracos e novos emissores de luz para aplicações em eletrônica orgânica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Juíz de Fora – UFJF, 2018.
4. MARLETTA, Alexandre. Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2001.
5. TAKIMIYA, Kazuo et al. Thienoacene-based organic semiconductors. *Advanced Materials*, v. 23, n. 38, p. 4347-4370, 2011.
6. YAMAMOTO, Hiromichi et al. Nanoscale organic light-emitting diodes. *Nano Letters*, v. 5, n. 12, p. 2485-2488, 2005.
7. PRICE, Scott P.; HENZIE, Joel; ODOM, Teri W. Addressable, large-area nanoscale organic light-emitting diodes. *small*, v. 3, n. 3, p. 372-374, 2007.
8. LOURENÇO JUNIOR, O. D. et al. Células solares orgânicas, a energia que vem dos polímeros. *Revista Virtual de Química*, v. 12, p. 583-597, 2020.
9. PYSHKIN, Sergei. *Luminescence: OLED Technology and Applications*. BoD Books on Demand, 2020.
10. COSTA, Israel Ferreira da et al. Desenvolvimento de novos complexos de íons  $Al^{3+}$  e  $Ga^{3+}$  contendo ligantes B-dicetonatos utilizados como camada emissora em OLEDs: estudo experimental e teórico. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2019.
11. HONG, Gloria et al. A brief history of OLEDs—emitter development and industry milestones. *Advanced Materials*, v. 33, n. 9, p. 2005630, 2021.
12. HUMPHREYS, Colin J. Solid-state lighting. *MRS bulletin*, v. 33, n. 4, p. 459-470, 2008.
13. AMANO, Hiroshi. Bildung von GaN-Schichten auf Saphir durch Niedertemperatur-Pufferschichten und Erzeugung von p-GaN durch Magnesium-Dotierung und Elektronenbeschuss (Nobel-Aufsatz). *Angewandte Chemie*, v. 127, n. 27, p. 7874-7879, 2015.

14. AKASAKI, Isamu. Nobel Lecture: Fascinated journeys into blue light. *Reviews of Modern Physics*, v. 87, n. 4, p. 1119-1131, 2015.
15. XU, Ting et al. Simplified efficient warm white tandem organic light-emitting devices by ultrathin emitters using energy transfer from exciplexes. *Organic Electronics*, v. 63, p. 369-375, 2018.
16. JOU, Jwo-Huei et al. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 3, n. 13, p. 2974-3002, 2015.
17. IM, Yirang et al. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemistry of Materials*, v. 29, n. 5, p. 1946-1963, 2017.
18. ZOU, Yang et al. Design Strategy for Solution-Processable Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Their Applications in Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*, v. 6, n. 23, p. 1800568, 2018.
19. [Efficient Blue LEDs Boost Battery Life in Smartphones | IBTimes UK.](#)
20. <https://img.global.news.samsung.com/za/wp-content/uploads/2016/05/za-news-local-samsung-televisions-1-31.jpg>.
21. JUNKES, Carolina Stephani Francener et al. Complexos de cobre (I) com fluorescência atrasada termicamente ativada para aplicação em OLEDs. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2023.
22. FLORENCIO, Joice Cardoso et al. Complexos de Cu (I) baseados em ligantes bidentados derivados do tetrazol para desenvolvimento de materiais com fenômeno de fluorescência atrasada. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2023.
23. FARIAS, Giliandro et al. Design de emissores eficientes e de baixo custo baseados em complexos de Cu (I) com fluorescência atrasada para aplicação em OLEDs. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2022.
24. Shiu, Y. et al. Pyridyl Pyrrolide Boron Complexes: The Facile Generation of Thermally Activated Delayed Fluorescence and Preparation of Organic Light Emitting Diodes. *Angewandte Chemie* 128, 3069–3073, 2016.
25. NAKANOTANI, Hajime; TSUCHIYA, Youichi; ADACHI, Chihaya. Thermally-activated delayed fluorescence for light-emitting devices. *Chemistry Letters*, v. 50, n. 5, p. 938-948, 2021.
26. ZHANG, Tiantian et al. Highly Twisted Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Molecules and Their Applications in Organic Light-

- Emitting Diodes (OLEDs). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 62, n. 39, p. e202301896, 2023.
27. CHIQUITO, Adenilson J.; LANCIOTTI JR, Francesco. O transistor, 50 anos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 20, n. 4, p. 309-314, 1998.
  28. INOKUCHI, Hiroo. The discovery of organic semiconductors. Its light and shadow. *Organic electronics*, v. 7, n. 2, p. 62-76, 2006.
  29. CHIANG, C. K. et al. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, v. 100, n. 3, p. 1013-1015, 1978.
  30. KITTEL, Charles. *Introduction to solid state physics*. 2021.
  31. VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. *Molecular fluorescence: principles and applications*. John Wiley & Sons. 2013.
  32. <https://image.slideserve.com/947326/estrutura-de-bandas-de-energia-l.jpg>.
  33. DE MAGALHÃES PEREIRA, Marcelo Valadares. *Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.
  34. NOBUYASU, R. S. *Estudo e caracterização óptica dos polímeros derivados do Dialcoxi-fenileno e aplicações em dispositivos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
  35. <https://www.oe.phy.cam.ac.uk/files/media/osc21.png>.
  36. Cohen-Tannoudji, C. et al. *QUANTUM MECHANICS. Volume I: Basic Concepts, Tools, and Applications*.
  37. IZQUIERDO, Eirez; ENRIQUE, José. *Projeto, caracterização e avaliação de transistores de filmes finos orgânicos para uso em narizes eletrônicos*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2021.
  38. TURRO, Nicholas J.; RAMAMURTHY, Vaidhyanathan; SCAIANO, Juan C. *Principles of molecular photochemistry: an introduction*. University science books. 2009.
  39. SALLA, Cristian Andrey Momoli et al. *Moléculas pequenas luminescentes: caracterização e aplicação em OLEDs processados por solução*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.
  40. NATARELLI, Caio Vinicius Lima et al. *Introdução aos Materiais Poliméricos*. In: *Nanotecnologia Aplicada a Polímeros*. Blucher Open Access, 2022. p. 49-90.

41. HEEGER, Alan J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 105, n. 36, p. 8475-8491, 2001.
42. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/L03641>.
43. BORISSEVITCH, Iouri; GONÇALVES, Pablo José; SCHÁBERLE, Fábio Antônio. *Fundamentos da Espectroscopia de Absorção ópticas*, 2016.
44. MOURÃO, Rafael S. et al. Espectroscopia de fluorescência: dos fundamentos à influência dos parâmetros instrumentais para análises de corantes orgânicos e nanopartículas inorgânicas. *Química Nova*, v. 47, n. 2, p. e-20230095, 2024.
45. FREJ, Milena Lima. Fotoluminescência Stokes e anti-Stokes em vidros calcogenetos dopados com Er<sup>3+</sup>. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2010.
46. [https://handwiki.org/wiki/images/f/fc/Stokes\\_shift\\_diagram.svg](https://handwiki.org/wiki/images/f/fc/Stokes_shift_diagram.svg).
47. [https://handwiki.org/wiki/images/1/16/Franck-Condon\\_Diagram.svg](https://handwiki.org/wiki/images/1/16/Franck-Condon_Diagram.svg).
48. SMENTEK, L. Different sides of the Jablonski Diagram on its 75th anniversary. *Z. Phys. Z. Phys. Acta Phys. Pol* 73, 460–460. 1931.
49. BALDO, M. A.; THOMPSON, M. E.; FORREST, S. R. Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. *Pure and Applied Chemistry*, v. 71, n. 11, p. 2095-2106. 1999.
50. ALBRECHT, Christiane. Joseph R. Lakowicz: Principles of fluorescence spectroscopy. 2008.
51. YERSIN, Hartmut (Ed.). *Highly efficient OLEDs: Materials based on thermally activated delayed fluorescence*. John Wiley & Sons, 2019.
52. GRÜNE, Jeannine et al. Kinetic modeling of transient electroluminescence reveals TTA as an efficiency-limiting process in exciplex-based TADF OLEDs. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 124, n. 47, p. 25667-25674, 2020.
53. PERRIN, Francis. La fluorescence des solutions-Induction moléculaire.– Polarisation et durée d'émission.–Photochimie. In: *Annales de physique*. EDP Sciences, 1929. p. 169-275.
54. JABLONSKI, Aleksander. Efficiency of anti-Stokes fluorescence in dyes. *Nature*, v. 131, n. 3319, p. 839-840, 1933.
55. BOUDIN, S. Phosphorescence des solutions glycériques d'éosine influence des iodures. *Journal de Chimie Physique*, v. 27, p. 285-290, 1930.

56. PARKER, C. A.; HATCHARD, C. G. Triplet-singlet emission in fluid solutions. Phosphorescence of eosin. Transactions of the Faraday Society, v. 57, p. 1894-1904, 1961.
57. PARKER, C. A.; JOYCE, Thelma A. Activation-controlled delayed fluorescence of benzil. Chemical Communications (London), n. 22, p. 1421-1422, 1968.
58. IWATA, Suehiro; TANAKA, Jiro; NAGAKURA, Saburo. Phosphorescence of the Charge-Transfer Triplet States of Some Molecular Complexes. The Journal of Chemical Physics, v. 47, n. 7, p. 2203-2209, 1967.
59. KONDAKOV, D. Y. et al. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. Journal of Applied Physics, v. 106, n. 12, 2009.
60. ENDO, Ayataka et al. Thermally activated delayed fluorescence from Sn<sup>4+</sup>-porphyrin complexes and their application to organic light-emitting diodes-A novel mechanism for electroluminescence. Advanced Materials, v. 21, n. 47, p. 4802-4806, 2009.
61. ENDO, Ayataka et al. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. Applied Physics Letters, v. 98, n. 8, 2011.
62. UOYAMA, Hiroki et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. Nature, v. 492, n. 7428, p. 234-238, 2012.
63. SIDDIQUI, Iram et al. Bicarbazole-benzophenone based twisted donor-acceptor derivatives as potential blue TADF emitters for OLEDs. Molecules, v. 29, n. 7, p. 1672, 2024.
64. BALDO, Marc A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. In: Electrophosphorescent Materials and Devices. Jenny Stanford Publishing, 2023. p. 1-11.
65. VOLZ, D. et al. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. Green Chemistry, v. 17, n. 4, p. 1988-2011, 2015.
66. ADACHI, Chihaya. Third-generation organic electroluminescence materials. Japanese Journal of Applied Physics, v. 53, n. 6, p. 060101. 2014.
67. AIZAWA, Naoya; PARK, IN SEOB; YASUDA, TAKUMA. Design of Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. AAPPS Bulletin, v. 26, n. 2. 2016.

68. BORN, Larissa dos Santos. Mecanismos de conversão de éxcitons tripletos em dispositivos hiperfluorescentes. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, 2023.
69. BAS, Ekin Esme et al. Photophysical properties of benzophenone-based TADF emitters in relation to their molecular structure. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 126, n. 4, p. 473-484, 2022.
70. FRANCA, Larissa G. et al. Exploring the Versatile Uses of Triplet States: Working Principles, Limitations, and Recent Progress in Phosphorescence, TADF, and TTA. *ACS Applied Optical Materials*, 2024.
71. NOBUYASU, R. S. et al. Photophysics of TADF Emitters and their application in OLEDs. PhD Thesis. Durham University, 2018.
72. DIAS, Fernando B. et al. The role of local triplet excited states and D-A relative orientation in thermally activated delayed fluorescence: photophysics and devices. *Advanced Science*, v. 3, n. 12, p. 1600080, 2016.
73. SANTOS, Vasco Costa. Organic Light Emitting Diodes: Photophysics of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters and Device Characterization. PhD Thesis. Durham University, 2017.
74. WANG, Hui et al. Boosting Organic Light-Emitting Diodes Technology Using Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters: A Review. *ACS Applied Engineering Materials*, v. 2, n. 4, p. 781-810, 2024.
75. YANG, Zhiyong et al. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 3, p. 915-1016, 2017.
76. ZHANG, Xue et al. Detection of the Dark States in Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Process of Electron Donor-Acceptor Dyads: Insights from Optical Transient Absorption Spectroscopy. *Chemistry—A European Journal*, v. 29, n. 16, p. e202203737, 2023.
77. NIWA, Akitsugu et al. Temperature dependence of photoluminescence properties in a thermally activated delayed fluorescence emitter. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 21, 2014.
78. CHEN, Dongcheng et al. Non-noble-metal-based organic emitters for OLED applications. *Materials Science and Engineering*, v. 142, p. 100581, 2020.
79. DE SOUSA, Leonardo Evaristo; DE SILVA, Piotr. Thermally activated delayed fluorescence. *Theoretical and Computational Photochemistry*, p. 293-310, 2023.

80. WONG, Michael Y.; ZYSMAN-COLMAN, Eli. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*, v. 29, n. 22, p. 1605444, 2017.
81. NAKANOTANI, Hajime; TSUCHIYA, Youichi; ADACHI, Chihaya. Thermally-activated delayed fluorescence for light-emitting devices. *Chemistry Letters*, v. 50, n. 5, p. 938-948, 2021.
82. WARD, Jonathan S. et al. The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules. *Chemical Communications*, v. 52, n. 12, p. 2612-2615, 2016.
83. SIDDIQUI, Iram et al. Bicarbazole-benzophenone based twisted donor-acceptor derivatives as potential blue TADF emitters for OLEDs. *Molecules*, v. 29, n. 7, p. 1672, 2024.
84. HUANG, Rongjuan et al. Manipulating Single-Molecule Exciplex TADF and Deep-Blue RTP Through Non-Covalent  $\pi$ - $\pi$  Interaction in a Molecular Foldamer. *Advanced Optical Materials*, p. 2400210, 2024.
85. PARK, In Seob; KOMIYAMA, Hideaki; YASUDA, Takuma. Pyrimidine-based twisted donor-acceptor delayed fluorescence molecules: a new universal platform for highly efficient blue electroluminescence. *Chemical science*, v. 8, n. 2, p. 953-960, 2017.
86. WEX, Brigitte; KAAFARANI, Bilal R. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry*, v. 5, n. 34, p. 8622-8653, 2017.
87. COSTA, Israel Ferreira da et al. Desenvolvimento de novos complexos de íons  $Al^{3+}$  e  $Ga^{3+}$  contendo ligantes B-dicetonatos utilizados como camada emissora em OLEDs: estudo experimental e teórico. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, 2019.
88. FARACO, Thales Alves; Desenvolvimento de Biosubstratos Transparentes para a Aplicação em Diodos Orgânicos Emissores de Luz Flexíveis. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Juízo de Fora, 2019.
89. DOS SANTOS, Aline Magalhães. Desenvolvimento de Diodos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) para aplicações em terapia fotodinâmica. Tese de Doutorado. PUC-Rio, 2023.

90. PATRÍCIO, João Gabriel Luís. Desenvolvimento e Aplicação de um Método de Processamento e Caracterização Elétrica, Térmica e Ótica para OLEDs. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, 2014.
91. SHIM, Jong-In; SHIN, Dong-Soo. Measuring the internal quantum efficiency of light-emitting diodes: Towards accurate and reliable room-temperature characterization. *Nanophotonics*, v. 7, n. 10, p. 1601-1615, 2018.
92. MORTIMER, Roger J.; VARLEY, Thomas S. Quantification of colour stimuli through the calculation of CIE chromaticity coordinates and luminance data for application to in situ colorimetry studies of electrochromic materials. *Displays*, v. 32, n. 1, p. 35-44, 2011.
93. SANTOS, Lucas Fugikawa; PEREIRA, Clayton José. Color composition by radiometric and photometric calibration of LEDs: theory and experiment. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 35, p. 2314. 2013.
94. WOYESSA, Getinet et al. Zeonex microstructured polymer optical fiber: fabrication friendly fibers for high temperature and humidity insensitive Bragg grating sensing. *Optical Materials Express*, v. 7, n. 1, p. 286-295. 2016.
95. BUTT, Muhammad A. Thin-film coating methods: a successful marriage of high-quality and cost effectiveness a brief exploration. *Coatings*, v. 12, n. 8, p. 1115, 2022.
96. SANFELICE, Rafaela Cristina; BALOGH, Débora Terezia. Filmes por centrifugação (Spin-Coating). *Nanotecnologia aplicada a polímeros*, p. 614. 2022.
97. DOS SANTOS, P. et al. The Study of Thermally Activated Delayed Fluorescence Mechanism in Mono and Bimolecular Systems. PhD Thesis. Durham University, 2018.
98. BRAGA, Juliana Franco et al. Estudo e síntese de polímeros heteroaromáticos com EDOT baseados em sistemas híbridos moleculares doador-aceptor (DA). Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.
99. BADAWY, Mohamed EI et al. A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. *Analytical Sciences*, v. 38, n. 12, p. 1457-1487, 2022.
100. LI, Chensen et al. Solution-processable thermally activated delayed fluorescence white OLEDs based on dual-emission polymers with tunable emission colors and aggregation-enhanced emission properties. *Advanced Optical Materials*, v. 5, n. 20, p. 1700435, 2017.

101. WARD, Jonathan S. et al. Bond rotations and heteroatom effects in donor–acceptor–donor molecules: Implications for thermally activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 83, n. 23, p. 14431-14442, 2018.
102. NOBUYASU, Roberto S. et al. The influence of molecular geometry on the efficiency of thermally activated delayed fluorescence. *Journal of Materials Chemistry*, v. 7, n. 22, p. 6672-6684, 2019.