FÁBIO CONTE CORREIA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO 9,9-
DIOCTILFLUORENO E 8-OXIOCTILQUINOLINA PARA UTILIZAÇÃO
COMO CAMADA EMISSORA DE PLEDs**

**SÃO PAULO
2013**

FÁBIO CONTE CORREIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO 9,9-DIOCTILFLUORENO E 8-OXIOCTILQUINOLINA PARA UTILIZAÇÃO COMO CAMADA EMISSORA DE PLEDs

Tese apresentada a Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

**SÃO PAULO
2013**

FÁBIO CONTE CORREIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO 9,9-DIOCTILFLUORENO E 8-OXIOCTILQUINOLINA PARA UTILIZAÇÃO COMO CAMADA EMISSORA DE PLEDs

Tese apresentada a Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientadora:
Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui

**SÃO PAULO
2013**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de setembro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Correia, Fábio Conte

Síntese e caracterização de polímeros contendo 9,9-dioctilfluoreno e 8-oxioctilquinolina para utilização como camada emissora de PLEDs / F.C. Correia. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

158 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Polímeros (Materiais) 2.Dispositivos eletrônicos 3.PLEDs I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais José Mario e Marisa, ao meu irmão Fernando, minhas avós Vera e Hilda e a minha esposa e companheira Géssica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente:

Aos meus pais pelo apoio incondicional, e por terem me dado a oportunidade de me dedicar exclusivamente a esse trabalho.

A minha esposa Géssica pelo companheirismo e compreensão principalmente nos momentos mais difíceis.

À professora Dra. Wang Shu Hui, pela confiança, paciência e por todo tempo em que se dedicou a me ensinar.

À professora Dra. Laura Oliveira Péres Philadelphi, o Dr. Walker Soares Drummond e a Dra Telma Moura, pela amizade, ajuda e pelos conselhos.

Ao Dr. Gerson dos Santos ao Dr. Emerson Roberto Santos, pelo auxílio na fabricação e nas caracterizações dispositivos fabricados neste trabalho.

Ao professor Dr. Fernando Josepetti Fonseca e ao professor Dr. Roberto Koji Onmori por permitirem que eu utilizasse as estruturas do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) para a fabricação dos PLEDs.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Utilizando a reação de acoplamento de Suzuki, novos polímeros e copolímeros semicondutores com elevado potencial para a fabricação de PLEDs foram sintetizados, tendo como finalidade unir em uma única camada emissiva, na forma de copolímeros ou na forma de blendas, materiais com propriedades transportadoras e injetoras de elétrons; grupos quinolina associados a materiais com elevadas propriedades de emissão de luz contendo grupos fluoreno. Esses copolímeros sintetizados, todos ainda não descritos na literatura ou em patentes, apresentaram rendimentos acima de 70 % e rendimentos quânticos de fotoluminescência entre 60 % e 83 %, foram utilizados como camada emissiva na construção de PLEDs. Estes PLEDs foram caracterizados quanto ao seu comportamento elétrico através da obtenção de curvas de corrente em função da tensão (IxV) e dos espectros de eletroluminescência. Os resultados mostraram que a incorporação da quinolina aos copolímeros aumentou a sua estabilidade térmica, observada pela temperatura de início de degradação que elevou-se em até 80 °C. Nos PLEDs, houve melhorias no balanceamento de cargas, dispensando até mesmo a deposição de uma camada adicional transportadora de elétrons (ETL). As tensões de operação desses dispositivos ficaram entre 2,0 e 5,2 V, com emissão entre 525 e 590 nm. Esses materiais também tiveram as suas estruturas caracterizadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio, termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória, espectroscopias no UV-Vis e no infravermelho, fluorimetria no UV-vis e cromatografia de permeação em gel. Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett dos copolímeros foram preparados e caracterizados por espectroscopia com luz polarizada de reflexão e absorção no infravermelho (PM-IRRAS) e por microscopia de força atômica (AFM).

Palavras Chaves: PLED, Quinolina, Fluoreno, Copolímeros, Materiais.

ABSTRACT

New polymers and copolymers with a high potential for PLEDs constructions have been synthesized by Suzuki reaction and aims together in a single emissive layer in the form of copolymers or blended, materials with transporting and electron injection properties; quinoline groups linked to materials with high light emission properties as fluorene group. All these copolymers have not been described in literature or in patents, presented yields above 70%, quantum yields between 60 % and 83 % and were used as emissive layer in PLEDs. These PLEDs were characterized concerning their electrical behavior, by the characteristic J-V diode curves, and their electroluminescence. The results showed that the presence of quinoline increased its thermal stability at around 80 ° C and the PLEDs built with the synthesized copolymers do not need an extra ETL. The operating voltages of these devices were observed between 2.0 and 5.2 V with EL emission between 525 and 590 nm. These new materials were also characterized by hydrogen nuclear magnetic resonance, thermogravimetry, differential scanning calorimetry, UV-Vis, Fluorescence and IR spectroscopy and gel permeation chromatography. Langmuir e Langmuir-Blodgett films were made and characterized by Polarization-Modulation Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and atomic force microscopy (AFM).

Keywords: PLED, Quinoline, Fluorene, Copolymers, Materials.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Processo de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental S ₀ e excitado S*, em uma molécula orgânica [20].	27
Figura 2. Diagrama de Jablonski.	28
Figura 3. A) rota de acoplamento de Yamamoto e B) rota de acoplamento de Suzuki.	29
Figura 4. Síntese do PPV via reação de Wittig.	30
Figura 5. Esquema de uma polimerização via reação de Gilch.	30
Figura 6. Esquema de uma polimerização via reação de Knoevenagel.	30
Figura 7. Esquema de acoplamento entre arilas halogenadas e boronadas por reação de Suzuki[21,22].	31
Figura 8. a) poli[2,6-(4-fenilquinolina) b) 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.	33
Figura 9. Estrutura esquemática de um PLED com um filme fino de poliquinolina.	34
Figura 10. Copolímero contendo grupos quinolinas e fluorenos sintetizado por Kim <i>et al</i> [44].	35
Figura 11. Copolímero contendo grupos quinolinas sintetizado por Jen <i>et al</i> [45]	35
Figura 12. Estrutura química do fluoreno (numeração dos carbonos de acordo com a IUPAC).	36
Figura 13. Poli(9,9-dihexilfluoreno), sintetizado por Yoshino em 1989.	37
Figura 14. poli(9,9-bis(3,6-di-oxaheptil)fluoreno sintetizado por Pei e Yang [51]	37
Figura 15. Diferentes arquiteturas de montagem dos P/OLEDs (a) monocamada, (b) duas camadas, (c) três camadas ou multicamadas	40
Figura 16. Diagrama de bandas de um PLED monocamada.	41
Figura 17 – Estrutura química do: a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT); b) poli(4-sulfonato de estireno) (PSS).	42
Figura 18 – Estrutura química do (a) Alq ₃ ; (b) butil PBD.	43
Figura 19. Diagrama de bandas de um PLED multicamadas[3].	44
Figura 20. Diferentes índices de refração em um PLED. [3]	46
Figura 21. Rota sintética para obtenção do monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina.	53

Figura 22. Rota sintética para obtenção do poli[(1,4-fenileno(8-oxioctil-quinolina))]	54
Figura 23. Rotas sintéticas para obtenção do poli[(1,4-fenileno)-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)].	55
Figura 24. Rota sintética para obtenção do Poli[(1,4-fenileno)-2,7(9,9-dioctilfluoreno)].	56
Figura 25. Rota sintética para obtenção da série de copolímeros PFN.	58
Figura 26 - Rota sintética para obtenção do copolímero PFQ	59
Figura 27 - Rota sintética para obtenção dos copolímeros PFQ10, PFQ30 e PFQ50.	60
Figura 28. Rota sintética para obtenção do copolímero PFFQ-S1.	61
Figura 29. Rota sintética para obtenção do copolímero PFQ-S2.	62
Figura 30. Medição de espessura por perfilometria.	65
Figura 31. Esquema simplificado de uma cuba de Langmuir – Blodgett.	66
Figura 32. Esquema para a transferência das monocamadas.	67
Figura 33. Geometria e disposições dos PLEDs no substrato.	70
Figura 34. a) Lâmina de vidro recoberta com ITO; b) Laminas após a etapa de corrosão do ITO.	71
Figura 35. Esquema do reator utilizado para limpeza superficial do ITO.	72
Figura 36. a) esquema de deposição pelo método <i>Spin-coating</i> ; b) <i>Spinner</i> utilizado.	73
Figura 37. a) Lâmina com a região ativa do dispositivo definida; b) Lâmina com PEDOT:PSS depositado e dacapado.	73
Figura 38. Geometria das laminas após a deposição e decapagem da camada ativa.	74
Figura 39. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do material de partida 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.	78
Figura 40. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PF.	79
Figura 41. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PF.	80
Figura 42. Estrutura do PFN10 utilizada para análise de RMN ^1H .	81
Figura 43. Espectro de RMN ^1H (200MHz) do PFN10.	81
Figura 44. Espectro de RMN ^1H (Região 1).	82
Figura 45. Espectro de RMN ^1H (Região 2).	82
Figura 46. Espectro de RMN ^1H simulado.	83

Figura 47. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFQ.	85
Figura 48. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFFQ-S1	85
Figura 49. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFQ-S2.....	86
Figura 50. Espectros de infravermelho do PF e do PFF.	87
Figura 51. Espectros de infravermelho do PF e do PFF entre as bandas 1750 e 500 cm^{-1}	88
Figura 52 – Espectro de infravermelho do copolímero PFN10.....	89
Figura 53. Espectro de infravermelho do copolímero PFN10 entre as regiões de 1750 e 600 cm^{-1}	89
Figura 54. Espectro de infravermelho dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1, PFQ-S2.	90
Figura 55. Espectro de infravermelho do PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 entre 1750 e 600 cm^{-1}	91
Figura 56. Imagem de EDX do PF.	92
Figura 57. Imagem de EDX: a) PFF1; b)PFF2	93
Figura 58. Imagem de EDX do PFN10.....	93
Figura 59. Imagem de EDX: a) PFFQ; b)PFFQ-S1; c)PFQ-S2	94
Figura 60. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PF.....	96
Figura 61. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFF.	97
Figura 62. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PF e do PFF.	98
Figura 63. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFN10.	99
Figura 64. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PFN10	99
Figura 65. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFQ.....	100
Figura 66. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFFQ-S1.	101
Figura 67. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFQ-S2.	102
Figura 68. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	103

Figura 69. Espectro de absorção do 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina variando a concentração.....	105
Figura 70. Espectro de fotoluminescência do 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina excitados em 305 nm	106
Figura 71. Espectro de fotoluminescência 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina em excitado em 245 m.	107
Figura 72. Espectro de absorção do PQ, variando a concentração.	108
Figura 73. Espectro de fotoluminescência do PQ excitado em 320 nm.	108
Figura 74. Espectro de absorção do PFF, variando a concentração.....	109
Figura 75. Espectro de absorção do PF, variando a concentração.....	110
Figura 76. Espectro de fotoluminescência do PFF e PF excitado em 355 e 387 nm respectivamente.	111
Figura 77. Espectro de absorção do PFN10, variando a concentração.	112
Figura 78. Espectro de fotoluminescência do PFN10 excitado em 330 nm	113
Figura 79. Espectros de absorção dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.	114
Figura 80. Espectros de emissão dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	115
Figura 81. Espectro de fluorescência do sulfato de quinina na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$	117
Figura 82. Espectro de PL da PQ e do PFN10 na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ mol/L.	117
Figura 83. Espectro de PL do PFF1, PFF2 e PF na concentração de $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l	118
Figura 84. Espectro de PL do PFQ na concentração de $7,5 \times 10^{-6}$ mol/l, do PFFQ-S1 na concentração de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/l e do PFQ-s2 na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$	118
Figura 85. Isotermas de pressão superficial ($\pi - A$) para o PFN10 com a adição de ácido esteárico (a) e sem a adição (b)	121
Figura 86. Isotermas de pressão superficial ($\pi - A$) para ciclos de compressão e descompressão para o PFN10 sem adição de ácido esteárico.....	122
Figura 87. Espectro de PM-IRRAS para o PFN10 com (A) e sem (B) a adição de ácido esteárico em diferentes tensões superficiais.	123
Figura 88. Esboço da orientação do PFN10 sobre a superfície da água.	124
Figura 89. Espectro de PM-IRRAS para os filmes LB do copolímero PFN10. .	125

Figura 90. Imagens de AFM para a mica (a) substrato com uma camada (b) e nove camadas (c).....	126
Figura 91 .Análise do perfil do filme LB do PFN10 com 9 camadas.....	126
Figura 92 Espectros de absorção dos filmes Langmuir-Blodgett do PFN10 e sem a adição de ácido esteárico (A) e com a adição (B)	127
Figura 93. Espectros de emissão dos filmes Langmuir-Blodgett do PFN10 sem a adição de ácido esteárico (A) e com a adição (B)	128
Figura 94. Espectros de absorção dos filmes Langmuir-Blodgett sem a adição de ácido esteárico (A) e via spin coating (B).	129
Figura 95. Espectros de emissão do PFN10 em filmes Langmuir-Blodgett (A) e via spin coating (B).	130
Figura 96 – Esquema de testes elétricos.	131
Figura 97. Curva Corrente vs. tensão para os dispositivos PLEDs montados com os diferentes TCOs.	132
Figura 98 Luminância vs. tensão para os dispositivos PLEDs montados com os diferentes TCOs.	132
Figura 99. Espectro de eletroluminescência do PLED com o PFF como camada ativa, polarizado com 10 V e com 50 mA de corrente.	133
Figura 100. Curva Corrente vs. tensão para o PLEDs com o PF como camada ativa.....	134
Figura 101. Espectro de eletroluminescência do PLED com o PF como camada ativa, polarizado com 12 V e com 30 mA de corrente.	135
Figura 102 – (a) Curva de Corrente vs. Tensão do dispositivo com PFN10 sem e com 10% de PVK; (b) espectro de EL do PFN10 com registro fotográfico.	136
Figura 103. Curvas de Corrente vs. Tensão dos PLEDs com as blendas PFF/PQ como camada ativa.	137
Figura 104. Curvas de corrente vs. tensão dos PLEDs com as blendas PFF:PFN10 como camada ativa.	138
Figura 105. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com as blendas como camada ativa, polarizado com 12 V.	139
Figura 106. Curvas de Corrente vs. Tensão dos PLEDs com os copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 como camada ativa.	140
Figura 107. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFFQ-S1 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.	141

Figura 108. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFFQ-S1 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.	142
Figura 109. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFQ-S2 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades dos Fluorenos e das Quinolinas.....	22
Tabela 2. Relação de concentração e de massas utilizados na síntese da série PFN	57
Tabela 3. Materiais de partida utilizados para a obtenção dos polímeros PFQ10, PFQ30 e PFQ50.....	59
Tabela 4. Massa, rendimento e massa molar dos polímeros sintetizados	76
Tabela 5. Identificação dos deslocamentos químicos do monômero 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.....	79
Tabela 6. Identificação dos deslocamentos químicos	80
Tabela 7. Identificação dos picos nos deslocamentos químicos indicados do espectro RMN ^1H do copolímero PFN10.....	84
Tabela 8. Quantificação dos elementos químicos na estrutura dos polímeros...	94
Tabela 9. Quadro de resumo das propriedades térmicas.	104
Tabela 10. Quadro de resumo das propriedades ópticas.....	116
Tabela 11. Quadro de resumo dos rendimentos quânticos obtidos utilizando como referência o sulfato de quinina.....	119
Tabela 12. Comprimentos de onda de máxima emissão (EL) e tensões de limiar dos dispositivos montados com os materiais sintetizados.	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alq ₃	Tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CIE	Coordenadas do diagrama de cromaticidade
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
E _{AE}	afinidade eletrônica
EBL	Electron blocking layer
E _g	Energia de <i>gap</i>
EL	Eletroluminescência
EML	Emissive Layer/ Electroluminescent Layer
E _{PI}	potencial de ionização
ETLs	<i>Electron transport layers</i> – Camadas transportadoras de elétrons
eV	Elétron-volt
F	Fluorescência
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HBL	Hole blocking Layer
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> –orbital molecular ocupado de maior energia
HTLs	<i>Hole transport layers</i> – camadas transportadoras de buracos
IC	<i>Internal conversion</i> – conversão interna
ITO	<i>IndiumTin Oxide</i> – Óxido de Índio e Estanho
IV	Infravermelho
LED	<i>light-emitting diode</i> – Diodo emissor de Luz.
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> –orbital molecular não ocupado de menor energia
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
mmol	Milimol
nm	Nanômetro
NVK	N-vinilcarbazol
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i> – Transistores de efeito de campo orgânicos

OLEDs	<i>organic light-emitting diode</i> – Diodos orgânicos emissores de luz
PEDOT/PSS	poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno-4-sulfonato de sódio)
PET	Poli(teraftalato de etileno)
PL	Fotoluminescência
PLEDS	<i>Polymer light-emitting diodes</i> – Diodos emissores de luz poliméricos
ppm	partes por milhão
PPV	poli(p-fenilenovinileno)
PS	Poliestireno
PVK	poli(N-vinil-carbazol)
r	Distância interatômica (Å)
RPM	Rotações por minuto
SCE	<i>Saturated calomel electrode</i> – eletrodo de calomelano saturado
T _g	Transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	tetra-hidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-O ₃	Ultravioleta–ozônio
UV-Vis	Ultravioleta–visível
VC	Voltametria Cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
Au	Ouro
Ca	Cálcio
GaAs	Arseneto de Gálio
h	constante de Planck ($m^2.kg/s$)
HCl	Ácido clorídrico
λ	Comprimento de onda (nm)
Si	Silício
Δ_e	Barreira de potencial para injeção de elétrons
π	orbital molecular π ligante
π^*	orbital molecular π anti-ligante
σ	orbital molecular σ ligante
σ^*	orbital molecular σ anti-ligante
ϕ_a	Função trabalho do ânodo
ϕ_c	Função trabalho do cátodo
ϕ_{HOMO}	Nível de energia do HOMO
ϕ_{LUMO}	Nível de energia do LUMO

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS	25
2.1.1	Rotas sintéticas para obtenção de polímeros conjugados	28
2.1.1.1	Reação por acoplamento de Suzuki.....	30
2.1.2	Polímeros eletroluminescentes	32
2.1.2.1	Polímeros contendo unidades Quinolina.....	33
2.1.2.2	Polímeros contendo unidades fluoreno	36
2.1.2.3	Blendas de polifluorenos com outros polímeros.....	39
2.2	DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS (PLEDs)	39
2.2.1	Eficiência dos P/OLEDs	45
2.3	OBJETIVOS DA PESQUISA	49
3	METODOLOGIA	50
3.1	REAGENTES E SOLVENTES	50
3.2	EQUIPAMENTOS.....	51
3.3	SÍNTESE DO MONÔMERO 5,7 DIBROMO-OXIOCTIL-QUINOLINA	53
3.4	SÍNTESES DOS POLÍMEROS FOTO E ELETROLUMINESCENTES.	53
3.4.1	Síntese do poli[(1,4-fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)] – (PQ)	54
3.4.2	Síntese do poli[(1,4-fenileno)-2,7(9,9-dioctilfluoreno)] – (PFF)	54
3.4.3	Síntese do Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] – (PF).....	56
3.4.4	Síntese da série poli(1,4-fenileno-2,7-(9,9-dioctil-fluoreno)-co-1,4-fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)(PFN).....	56
3.4.5	Síntese do copolímero poli[2,7(9,9dioctilfluoreno)-alt-(5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFQ).....	58
3.4.6	Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFFQ).	59
3.4.7	Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFFQ-S1).....	60

3.4.8	Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFQ-S2).....	61
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	63
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS LED'S POLIMÉRICOS.....	65
3.7	DEPOSIÇÃO DE FILMES MONOCAMADAS (LANGMUIR E LANGMUIR – BLODGETT)...	66
3.7.1	Pressão superficial (π)	68
3.7.2	Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM-IRRAS)	69
3.8	BLENDAS POLIMÉRICAS	69
3.9	MONTAGEM DOS LEDS POLIMÉRICOS	70
3.9.1	Preparo das soluções poliméricas.....	71
3.9.2	Corrosão do ITO.....	71
3.9.3	Limpeza química	72
3.9.4	Tratamento da superfície do ITO.....	72
3.9.5	Deposição do PEDOT:PSS	73
3.9.6	Deposição da camada ativa	74
3.9.7	Evaporação térmica dos ETLs e metalização do Anodo	74
3.9.8	Aplicação de Cola de Prata	75
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	76
4.1	SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	76
4.2	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ^1H)	78
4.2.1	Monômero 5,7 dibromo-8-oxioctil-quinolina.....	78
4.2.2	Copolímeros PF e PFF	79
4.2.3	Copolímero PFN10.....	81
4.2.4	Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	84
4.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	87
4.3.1	Polímeros PF e PFF	87
4.3.2	Copolímero PFN10.....	88
4.3.3	Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	90
4.4	ANÁLISES DE EDX.....	92
4.5	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS – TG/DTG E DSC	96
4.5.1	Polímeros PF e PFF	96

4.5.2	Copolímero PFN10.....	98
4.5.3	Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	100
4.6	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS	105
4.6.1	Monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina.....	105
4.6.2	Poli[(1,4 fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)] – (PQ).....	107
4.6.3	PF e PFF	109
4.6.4	Copolímero PFN10.....	111
4.6.5	Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.....	113
4.6.6	Rendimento Quântico.....	116
4.7	DEPOSIÇÃO DE FILME MONOCAMADA (LANGMUIR E LANGMUIR – BLODGETT)	120
4.7.1	Espalhamento do PFN10 na interface ar – água (Filmes de Langmuir) 120	
4.7.1.1	Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM–IRRAS) em interfase PFN10/água	122
4.7.2	Filmes de Langmuir-Blodgett.....	124
4.7.2.1	Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM–IRRAS) dos filmes LB	125
4.7.2.2	Microscopia de força atômica (AFM).....	126
4.7.2.3	Espectroscopia de fotoluminescência e absorção no Uv-Vis	127
4.8	CARACTERIZAÇÃO DOS PLEDS.....	131
4.8.1	PLEDs com o PFF como camada ativa.....	131
4.8.2	PLEDs com o PF como camada ativa.....	134
4.8.3	PLEDs com o PFN10 como camada ativa.	135
4.8.4	PLEDs com novas blendas como camada ativa.....	137
4.8.5	PLEDs com a série PFQ como camada ativa.	140
5	CONCLUSÃO	144
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147
	ANEXO A – PUBLICAÇÕES.....	153
	ANEXO B – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO	156
	ANEXO C – ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA.....	158

1 INTRODUÇÃO

A indústria de dispositivos elétricos e eletrônicos tem se tornado cada vez mais competitiva, principalmente relacionado a novas tecnologias de mostradores luminosos, e uma das áreas que mais vem sendo estudadas nos últimos anos é a utilização de semicondutores orgânicos na fabricação de novos dispositivos como é o caso dos diodos poliméricos e ou orgânicos emissores de luz, os P/OLEDs.

Atualmente, com a evolução de novas técnicas de síntese de novos polímeros e os P/OLEDs tornando-se mais estáveis e eficientes, passam a ser extremamente atrativos para o uso comercial, tornando mais fácil a construção e o processamento de novos dispositivos eletrônicos, com a possibilidade de deposição em grandes áreas com baixos custos, além de terem a emissão de luz em praticamente todo o espectro visível [1].

Entretanto essa nova classe de materiais poliméricos semicondutores utilizados na construção de PLEDs não se restringe apenas a esse tipo de tecnologia, eles podem ser empregados também na construção de transistores de efeito de campo orgânicos (OFET)[2][3], em novas tecnologias de células solares, emissores tipo lasers, sistemas de armazenamento de dados numéricos e circuitos integrados poliméricos [4]. Várias empresas como IBM, Sony, Epson, Philips, Kodak e Pioneer já incorporaram esses materiais em suas linhas de produção [5].

Apesar de todos esses avanços essa nova tecnologia de semicondutores poliméricos, ainda continua esbarrando em alguns fatores que limitam a sua utilização em larga escala, sendo o principal deles o fator tempo de vida que com o uso contínuo levam os PLEDs a diminuição da sua eficiência e a um gradual aumento nas suas tensões de polarização além dos já conhecidos problemas nos processos de degradação e foto-degradação que ainda não foram completamente entendidos [6].

A melhoria da eficiência desses dispositivos consiste em promover um aumento do número de recombinações elétrons-lacunas no interior da camada emissiva, com a finalidade de se obter assim decaimentos radiativos para emissão de fótons, luz visível. Entretanto é conhecido que em materiais poliméricos apenas um tipo de portador de cargas tem mobilidade preferencial, ou seja, ou ele possui

elevada mobilidade de elétrons (tipo *N*) ou de lacunas (tipo *P*), mas nunca as duas ao mesmo tempo, sendo a maioria dos polímeros possuindo as lacunas como portadores majoritários, levando assim a um desbalanceamento de cargas e uma diminuição do número de recombinações radiativas.

Uma das formas de tentar resolver esse problema é a construção de dispositivos montados com a presença de camadas transportadoras de lacunas os HTLs (Hole transport layers) e com camadas transportadoras de elétrons os ETL (Electron transports layers), formando uma estrutura tipo multicamadas onde entre os eletrodos (ITO/AL) há uma camada de HLT, a camada como o polímero eletroluminescente a EML e o ETL. Outra forma de para aumentar o numero de recombinações na camada emissiva, é que o polímero eletroluminescente presente, em uma única camada, possua em sua estrutura unidades do tipo *N* e unidades do tipo *P*.

Tendo o conhecimento dessas propriedades e limitações desses dispositivos, neste trabalho foram estudados novos componentes doadores e/ou receptores de elétrons representados pelos polímeros conjugados pertencentes a classe das quinolinas e doadores e/ou receptores de lacuna os flurenos como EML nos PLEDs. seja pela mistura entre esses polímeros ou mesmo pela modificação da estrutura química polimérica através da síntese de novos polímeros e copolímeros com a inserção de unidades quinolinas na cadeia principal do fluoreno, a Tabela 1 apresenta algumas das principais propriedades desses materiais.

Tabela 1. Principais propriedades dos Fluorenos e das Quinolinas.

Fluorenos	Quinolinas

<ul style="list-style-type: none"> ✓ Portadores Majoritários: Lacunas (P) ✓ Elevados rendimentos quânticos PL. ✓ Material emissivo. ✓ Inserção de grupos na posição 9 <ul style="list-style-type: none"> ✓ Aumenta a solubilidade. ✓ Não altera as interações eletrônicas ✓ Aumenta resistência a oxidação 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Portadores Majoritários: Elétrons (N) ✓ Baixo rendimento quântico de PL ✓ Presente com material emissivo ✓ Utilizado: composto farmacológico. <ul style="list-style-type: none"> ✓ anti-bactericidas, ✓ anti-inflamatória e ✓ anti-hipertensiva ✓ Termicamente estáveis ✓ Temperatura de degradação ~ 400°C.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O efeito da eletroluminescência (EL) em materiais orgânicos foi primeiramente relatado em 1950 e, em 1960 [7], foi registrada por pesquisadores da Dow Química a primeira patente envolvendo dispositivos elétricos utilizando materiais orgânicos semicondutores e em ambos os relatos, a EL foi obtida em altas tensões e corrente alternada (CA). Em 1962 Pope *et al* [8] relataram o efeito novamente, a EL, porém, agora em corrente contínua (DC) e a tensão necessária para se obter essa emissão de luz ficava por volta de 400 V.

Devido à necessidade de aplicação de elevadas tensões e à baixa eficiência quântica, esse tipo de material acabou não despertando maiores interesses naquela época. Apenas 8 anos mais tarde, em 1969, surgiu um avanço mais significativo nessa área, quando foi, primeiramente, demonstrado a utilização de um catodo que facilitava a injeção de elétrons dentro da camada constituída pelo material eletroluminescente, aumentando, assim, significativamente, a eficiência dos dispositivos.

Somente em 1975 [5], quando Partridge apresentou a construção do primeiro dispositivo orgânico eletroluminescente baseado em polímeros, utilizando como camada EL o poli(vinil carbazol) (PVK) e como catodo um metal alcalino, foram obtidos dispositivos poliméricos e ou orgânicos emissores de luz (P/OLEDs) operando em tensões mais baixas, tornando assim essa nova classe de materiais e dispositivos um pouco mais atrativos para a pesquisa e a indústria.

Outro relato importante ocorreu em 1977, quando Shirakawa *et al* [9,10] apresentaram trabalhos utilizando poliacetileno (polímero conjugado mais simples) dopado quimicamente com iodo, produzindo um filme com a aparência de uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era significativamente aumentada cerca de doze vezes chegando a valores superiores a 10^3 S cm^{-1} .

É possível notar, então, já nessa época, duas direções bem definidas nas pesquisas de P/OLEDs, uma voltada para a construção dos dispositivos propriamente ditos com estudos dos eletrodos utilizados e outra voltada ao desenvolvimento de polímeros para utilização como material emissor EL.

No final da década de 80 e início da década de 90 foi onde surgiram os maiores avanços na tecnologia de P/OLEDs, com a publicação dos trabalhos de Tang e Van Slyke, em 1987 [11,12] apresentando dispositivos multicamadas contendo eletrodo injetor de elétrons (anodo), um óxido transparente condutivo (TCO) de estanho e índio popularmente conhecido como ITO, depositado sobre vidro, e eletrodo injetor de elétrons (catodo) com baixa função trabalho, feito a base de uma liga metálica de magnésio. Burroughes *et al.* [13], em 1990 e Heeger [14] em 1991 reportaram a fabricação de um PLED com apenas uma camada de material EL, utilizando para isso o polímero conjugado poli(*p*-fenilenovinileno) (PPV) e o poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV) respectivamente.

Ainda na década de 90, uma série de novos polímeros conjugados foi sintetizada, visando, exclusivamente, à fabricação de LEDs, sendo eles pertencentes às classes dos politiofenos e polifenilenos, e dentre os mais pesquisados atualmente (2013), figuram os polifluorenos [15]. Entretanto um dos principais problemas encontrados nessa década e que ainda persistem até os dias de hoje, é sintetizar polímeros e copolímeros com bons rendimentos e, principalmente, com elevado grau de pureza.

Visando justamente esse ponto, pesquisadores da Dow Quimica passaram a utilizar e modificar uma rota sintética amplamente conhecida como reação de Suzuki [16]. Essas modificações tornaram possível a síntese de polímeros, principalmente, derivados de fluorenos, com altas massas molares, baixo grau de polidispersividade, elevados rendimentos e, principalmente, com significativos aumentos na pureza, tornando mais viável o processo de síntese e, conseqüentemente, a fabricação de novos PLEDs.

Os materiais orgânicos semicondutores mais utilizados para fabricação de LEDs poliméricos podem ser classificados basicamente em duas categorias, as pequenas moléculas e complexos metálicos, conhecidos por apresentarem massa molar bem definida como, por exemplo, Alq3, e os polímeros conjugados [1] que terão uma atenção especial neste trabalho.

2.1 Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados são conhecidos por possuírem em suas estruturas ligações simples σ e duplas π [5], essa nova classe de semicondutores combina as propriedades ópticas e principalmente elétricas dos semicondutores convencionais com as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento dos polímeros, sendo as ligações simples σ responsáveis principalmente pelas propriedades mecânicas das moléculas e as duplas π , responsáveis pelas propriedades elétricas.

A interação entre orbitais ligantes π (ocupados) produzirá uma banda denominada de HOMO (highest occupied molecular orbital) e a interação entre orbitais π^* antiligantes (desocupados) irá produzir a banda LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), e a diferença entre esses orbitais irá fornecer o valor da energia de *gap* (E_{gap}) desse material.

Uma das principais vantagens desses materiais orgânicos semicondutores é que as suas propriedades mecânicas e de processabilidade podem ser alteradas mantendo as suas propriedades ópticas e elétricas. Por exemplo, o PPV, um semicondutor com E_{gap} de aproximadamente 2,5 eV [13] insolúvel, quando modificado, com a inserção de grupos alquila na posição 2 e 5 do seu anel aromático resultando no alquil-PPV que passa a ser solúvel na maioria dos solventes orgânicos apolares, melhorando assim a sua processabilidade e mantendo a mesma E_{gap} [17] do PPV sem modificação.

Outra possibilidade dessa classe de materiais é que os torna extremamente atrativos para a indústria é a possibilidade de também manter agora as suas propriedades mecânicas (flexibilidade) e modular as suas energias de *gap*. Se ao invés de utilizar grupos alquila para modificar o PPV utilizar grupos alcoxi nas mesmas posições 2 e 5, resultará como por exemplo ao MEH-PPV a energia E_{gap} pode ser reduzida de 2,5 para 2,1 eV [14].

Com todas essas possibilidades de modificação de polímeros existentes, a síntese de novos polímeros e copolímeros tem tornado essa área, nos últimos dez anos, uma das mais pesquisadas ao redor do mundo pela sua promissora aplicação na indústria de dispositivos fotônicos, exemplificados por dispositivos emissores de

luz (LED e lasers de diodo), fotodetectores (fotocondutores e fotodiodos) e conversores de energia (células fotovoltaicas e células solares).

Nos polímeros emissores de luz ocorre o fenômeno de fotoluminescência (PL) quando a emissão de luz é gerada pela irradiação, ou seja, um fóton com energia maior que o E_{gap} do material excita um elétron do orbital HOMO (π) para o LUMO (π^*), gerando um par elétron – lacuna (éxciton) que, subsequentemente, se recombinam emitindo um fóton. Quando a fonte de energia de excitação é gerada através de um campo elétrico, temos a eletroluminescência (EL). Na EL, para a formação dos éxcitons, elétrons e lacunas são injetados através de eletrodos opostos para dentro do polímero conjugado, onde esses pares se recombinam e emitem um fóton. Devido à simetria dos spins, apenas os éxcitons assimétricos (singletos) podem induzir a emissão de fluorescência. Os spins simétricos (tripletos) são os responsáveis pela fosforescência. As moléculas ou partes das moléculas responsáveis por esse tipo de absorção e emissão são conhecidas como cromóforos.

As transições eletrônicas são obtidas através de várias combinações de energia cinética e potencial e são regidas pelo princípio de Franck-Condon, que postula que a transição mais provável será aquela na qual não há alteração na posição ou no momento nuclear, isto é, as configurações nucleares do estado excitado devem ser idênticas àsquelas do estado fundamental [18]. A Figura 1 mostra um gráfico de energia potencial por distância interatômica r , onde esse princípio é representado por uma linha vertical que relaciona um nível do estado fundamental ao seu respectivo estado excitado, possibilitando a previsão das transições permitidas.

Pela Figura 1, pode-se ver também o espectro de absorção característico dessas transições, que pode ser interpretado quando nesse processo de absorção de luz, um fóton de menor energia se torna responsável pela transição entre o primeiro nível vibracional do estado fundamental (S_0) para o primeiro nível vibracional do estado excitado (S^*_1), dando origem à banda (0-1) correspondente ao maior comprimento de onda, e, conseqüentemente, quando há a absorção de outros fótons com energias maiores ha formação de outras bandas em comprimentos de ondas menores, ($S_0 \rightarrow S_2$) e ($S_0 \rightarrow S_3$) [19].

Figura 1. Processo de absorção e emissão entre os estados eletrônicos fundamental S_0 e excitado S^* , em uma molécula orgânica [20].

Quando o elétron excitado no primeiro nível vibracional do primeiro nível eletrônico excitado (S^*0) decai para o nível fundamental (S_1), fenômeno esse conhecido como decaimento radiativo, ele libera energia na forma de luz, como a energia desse decaimento é a maior possível, ele emitirá em um comprimento de onda menor, e os outros decaimentos energéticos, respectivamente, de menor energia ocorrerão com emissão em comprimentos de onda maiores. Esses decaimentos ocorrem devido aos elétrons nos estados excitados não estarem em equilíbrio com a sua “vizinhança”, tendo assim um tempo de vida muito curto, devido ao grande número de processos químicos e físicos que podem contribuir para a sua desativação ao estado fundamental.

As diferenças de energia entre as transições $S_0 \rightarrow S^*0$ e $S^*0 \rightarrow S_0$ no espectro de absorção e fluorescência são conhecidas como deslocamento de Stokes e estão relacionadas às perdas por transições não-radiativas dos portadores de cargas e pares excitados, devido às características químicas, morfológicas e estruturais dos polímeros. Podem também ocorrer devido ao processo de reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula excitada, e essa reorientação dissipa energia na forma de calor, fazendo com que a emissão nessa banda apresente energia menor [19].

Há também outras formas de dissipação de energia desses estados excitados, podendo ser eles radiativos ou não radiativos, e que podem ser exemplificado pelo diagrama de Jablonski, apresentado na Figura 2.

Figura 2. Diagrama de Jablonski.

Do nível excitado de menor energia S_1 , a molécula pode retornar a qualquer um dos níveis vibracionais/rotacionais do estado fundamental de mesma multiplicidade, emitindo assim fluorescência (F), a conversão interna (IC – *internal conversion*) ocorre quando a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior. Em solução, este processo é seguido por uma relaxação vibracional até o mais baixo nível vibracional do estado eletrônico final. Essa relaxação vibracional ocorre quando a molécula excitada perde rapidamente seu excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas e a conversão intersistema (*intersystem crossing*), é uma conversão isoenergética que ocorre entre estados de multiplicidades diferentes. Um elétron não pode ser diretamente excitado para o estado tripleto, mas pode atingir o estado tripleto mediante a inversão do spin do elétron singlete (cerca de 75 % dos elétrons excitados singletos tem a probabilidade de migrar para o estado tripleto, que é mais estável por possuir menor energia)[19].

2.1.1 Rotas sintéticas para obtenção de polímeros conjugados

Existem basicamente dois tipos de rota sintética para o acoplamento de carbonos (C–C) muito utilizados para a preparação de polímeros conjugados emissores de luz que são identificadas segundo o tipo de acoplamento gerado, ligação simples e ligação dupla.

Um dos tipos de rota engloba as reações de acoplamento de Suzuki [21–23] e de Yamamoto [24] onde a polimerização acontece por acoplamento de anéis aromáticos mediante ligações simples σ (ligações covalentes) entre os carbonos aromáticos na presença de um catalisador.

A reação de acoplamento de Suzuki ocorre entre uma arila boronada e uma arila halogenada, podendo as arilas ser iguais ou diferentes, na presença de um catalisador a base de paládio. O acoplamento de Yamamoto ocorre pela reação entre duas arilas halogenadas na presença de complexos de níquel como catalisador, se as arilas forem iguais (Arila 1 = Arila 2) a reação de acoplamento fornecerá um homopolímero, se forem diferentes, será formado um copolímero alternado (Figura 3).

Figura 3. A) rota de acoplamento de Yamamoto e B) rota de acoplamento de Suzuki.

O outro tipo notável de rota de acoplamento engloba as reações de Wittig [25], Horner, Knoevenagel e Gilch [26,27], onde no processo de polimerização há a formação de unidade vinileno entre os carbonos aromáticos, possibilitam o acoplamento carbono-carbono por meio de duplas ligações. A reação de Horner é considerada uma modificação da reação de Wittig, pois utiliza uma ilida diferente.

A reação de Wittig pode ser brevemente descrita como sendo uma reação química entre um aldeído ou uma cetona com um íleto de fósforo formando um alceno. A Figura 4 mostra o esquema da rota sintética do PPV *via* reação de Wittig.

Figura 4. Síntese do PPV via reação de Wittig.

A Figura 5 exemplifica a reação de Gilch entre di-haletos metilados. A reação de Knoevenagel mostrada na Figura 6 ocorre entre um aromático diacetona nitrila e um dialdeído aromático.

Figura 5. Esquema de uma polimerização via reação de Gilch

Figura 6. Esquema de uma polimerização via reação de Knoevenagel.

2.1.1.1 Reação por acoplamento de Suzuki

A reação de acoplamento de Suzuki[21–23] representa um dos métodos mais utilizados em síntese orgânica. Essa síntese ocorre na presença de um complexo de paládio[28] como catalisador, sendo uma forma de se obter ligações C-C,

promovendo acoplamento entre os grupos organo-borônico e organo-halogenado. Esse tipo de reação tem diversas vantagens, entre as quais podem ser citadas: não ser afetada pela presença de água, possuir uma grande faixa de tolerância a grupos funcionais e apresenta régio- e estereosseletividade. Além disso, os subprodutos inorgânicos da reação não são tóxicos e são facilmente removidos.

A Figura 7 descreve como ocorre o processo de acoplamento entre as arilas Ar e Ar' na presença do paládio como catalisador. Primeiramente o complexo de paládio sofre oxidação e entra entre a arila e o halogênio (Ar-Pd(II)-X), na presença de uma solução básica, o halogênio da estrutura é substituído por uma hidroxila, essa hidroxila irá reagir com o composto boronado da outra arila (arila boronada) formando o composto $B(OH)_4$, e ligando, assim, essa nova arila a estrutura (Ar-(Pd(II)-Ar')), após esse processo o complexo de paládio sofre a redução e é eliminado, acoplando assim as duas arilas (Ar-Ar').

Figura 7. Esquema de acoplamento entre arilas halogenadas e boronadas por reação de Suzuki[21,22].

Rendimentos melhores dessas sínteses foram observados em sistemas reacionais hermeticamente fechados com a adição de um agente transferidor de fases; comumente, é utilizado o Aliquat 336[®], um sal quaternário de amônio, que atua como surfactante, facilitando a migração dos reagentes de uma fase aquosa para a outra orgânica [29–32].

2.1.2 Polímeros eletroluminescentes

Desde os primeiros trabalhos utilizando como camada emissora em PLEDs o PVK e o PPV, obtendo-se dispositivos operando em tensões relativamente baixas, que essa nova classe de polímeros conjugados eletroluminescentes passou a se tornar uma das mais pesquisadas ao redor do mundo. Além dessa aplicação notaram-se possível também a utilização desses materiais em dispositivos fotossensores e células fotovoltaicas.

Entretanto, para que essa tecnologia continue progredindo a ponto de ser comercializado em larga escala pelas indústrias, é necessária ainda a fabricação de dispositivos estáveis, com elevados tempos de vida, elevados valores de luminância e, principalmente, que operem em baixas tensões.

Os fatores limitantes da tensão de operação e da eficiência luminosa são basicamente a injeção e o transporte de cargas nesses dispositivos. Em P/OLEDs a corrente de lacunas é limitada pela injeção, enquanto a corrente de elétrons é extremamente influenciada pela presença de armadilhas (“traps”) presentes na interfase metal-polímero. Quanto ao tempo de vida desses dispositivos, o que se observa é que com o uso contínuo perde-se a eficiência luminosa e aumentam-se as tensões de operação. Apesar de existirem P/OLEDs com longos tempos de vida, os problemas de degradação dos materiais e, conseqüentemente, a degradação da eletroluminescência ainda não foram completamente entendidos [33].

Quando se fala de transporte e injeção de cargas surge mais um problema, já que a maioria dos polímeros EL raramente são bons condutores, ao mesmo tempo, tanto de lacunas quanto de elétrons, o que acaba gerando um desbalanceamento dessas cargas[34], fazendo com que a recombinação (elétron/lacuna) diminua e a EL ocorra quase que exclusivamente próximo a interface do polímero com o eletrodo metálico, levando à diminuição da eficiência dos dispositivos [34]. Os polímeros e outros materiais orgânicos possuem mobilidades de cargas entre 10^{-8} a 10^{-2} $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ com a mobilidade de elétrons em geral sendo algumas ordens de grandeza mais baixas do que as das lacunas, [33]

Estudos recentes apresentam alguns polímeros com características de elétrons-aceptores ou transportadores de elétrons, usualmente polímeros π conjugados, exemplificados pelas polipiridinas, poliquinoxalinas e poliquinolinas [35].

2.1.2.1 Polímeros contendo unidades Quinolina.

A quinolina foi descoberto por Gerhardt em 1848 [36] como resultado de uma drástica decomposição da quinina; a quinina é utilizada no tratamento da malária. Quinolinas são compostos conjugados aromáticos contendo nitrogênio[37] (Figura 8)

Figura 8. a) poli[2,6-(4-fenilquinolina) b) 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.

Anéis de quinolina aparecem em uma série de produtos naturais, principalmente, nos alcalóides e são, frequentemente, utilizados na síntese de compostos para uso farmacológico [38], por possuir propriedades anti-bactericidas, antiinflamatória, anti-hipertensiva e anti-asmática[39].

Devido às suas propriedades incomuns como transportadoras e injetoras de elétrons, as quinolinas passaram a se tornar um dos materiais mais promissores na construção de P/OLEDs.

Esses materiais podem ser divididos em duas classes, uma na forma de polímero, contendo a quinolina como unidade constitutiva da cadeia polimérica incluindo copolímeros, e a outra, como pequenas moléculas exemplificadas pelos complexos metálicos (Alq_3).

As poliquinolinas foram primeiramente reportadas por Stille e colaboradores em 1970 [40], devido à busca por materiais poliméricos termicamente estáveis e mecanicamente resistentes. Esses materiais possuem T_g por volta de 200 °C e início

de temperatura de decomposição térmica (T_{onset}) por volta de 400 °C. Após esses materiais serem apresentados, descobriu-se que além das já conhecidas propriedades mecânicas e térmicas eles possuem altas condutividades elétricas, (mobilidade de elétrons), elevada estabilidade oxidativa, além de possuírem boas propriedades de formação de filmes, o que é de extrema importância para o uso em P/OLEDs [35], porém, apenas em 1987, Tang e Van Slyke [12] apresentaram o primeiro material eletroluminescente contendo grupos quinolina, utilizado como camada emissiva em um LED, o Tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio (Alq3) e que acabou se tornando um dos materiais mais utilizados na fabricação de P/OLEDs como camada injetora e transportadora de elétrons, as conhecidas ETL (electron transporting layer). A mobilidade de elétrons desse material depende diretamente do campo elétrico aplicado e pode chegar a valores como $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V.s}$, e quando utilizado como camada emissora, possui uma larga banda de emissão (EL) com máximo em 530 nm (verde)[33].

Em 1994 um dos primeiros dispositivos utilizando apenas a poliquinolina como camada ativa mostrou que o dispositivo apresentava baixa emissão de luz e baixa eficiência, ficando com luminância de 30 cd/m^2 a uma tensão de 55 V[41]. Como as suas propriedades de EL e fotofísicas ainda não foram sistematicamente investigadas, não foi demonstrado, até esse momento, que apenas a utilização de poliquinolinas como camada ativa seria suficiente para a utilização na fabricação desses dispositivos.

Em 1999 Jenekhe e colaboradores [42] propuseram um novo PLED onde a poliquinolina agora não era utilizada como única camada ativa, mas sim depositada na forma de filme sobre outro polímero no caso o PVK atuando nesse caso como transportador de lacunas (HTL) (Figura 9), esse dispositivos teve a sua luminância sensivelmente aumentada ficando em torno de 280 cd/m^2 . Notou-se, portanto que as quinolinas são ótimas transportadoras e injetoras de elétrons, mas são pobres doadoras e transportadoras de lacunas [43]

Figura 9. Estrutura esquemática de um PLED com um filme fino de poliquinolina.

Visando unir em uma única camada e na mesma estrutura materiais do tipo *p* e materiais do tipo *n*, Kim e colaboradores em 2000 [44] sintetizaram uma série de poliquinolinas contendo unidades de 9,9-di-*n*-hexilfluorene na cadeia principal (Figura 10), esses copolímeros apresentaram elevadas temperaturas de início de degradação, por volta de 380 °C, com emissão no azul e com deslocamento para maiores comprimentos de onda quando há uma maior rigidez da cadeia e aumento da conjugação. Para filmes finos, o comprimento de onda de emissão para a estrutura (a) (Figura 10) ficou em 414 nm e para a estrutura (b) (Figura 10) 494 nm.

Figura 10. Copolímero contendo grupos quinolinas e fluorenos sintetizado por Kim *et al* [44].

Em 2001, Jen e colaboradores [45] sintetizaram a estruturas apresentadas na Figura 11. O dispositivo ITO/Py-PQE/Al apresentou tensão de operação de 5,9 V e EL em 523 nm, indicando melhorias no balanceamento no transporte e na injeção de cargas.

Figura 11. Copolímero contendo grupos quinolinas sintetizado por Jen *et al* [45]

Alguns desses polímeros podem ser obtidos a partir da reação de Friedlander, que consiste na condensação de um diahaletos aromático com um bisfenol em meio ácido e foram primeiramente estudados por Stille em 1976 [46], sendo que o mesmo também sintetizou uma série de poliquinolinas com diferentes solubilidades em diversos solventes orgânicos, diferentes propriedades térmicas e mecânicas [40].

Polímeros derivados de quinolina, entretanto, são obtidos através de sínteses complexas e apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos usuais.

Outra forma de se obter derivados de quinolina é modificando a estrutura do monômero, com a inserção de grupos laterais como é o caso do composto 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina apresentado na Figura 8 b. A inserção do grupo octila no dibromo-8-oxilquinolina além de melhorar as propriedades oxidativas tornou esse composto solúvel em solventes orgânicos comuns, e a presença dos grupos bromados nessa estrutura possibilita a síntese de novos polímeros e copolímeros a base de quinolina através da reação de acoplamento de Suzuki, já mencionada anteriormente.

2.1.2.2 Polímeros contendo unidades fluoreno

Fluoreno é um composto aromático policíclico, e recebeu esse nome devido a sua larga banda de emissão no violeta, relacionado à sua alta planaridade das ligações π conjugadas. Polímeros derivados de fluoreno são excelentes transportadores e injetores de lacunas, sendo atualmente um dos materiais do tipo *p* mais pesquisados ao redor do mundo

A Figura 12 mostra a estrutura química do fluoreno, onde a facilidade na substituição dos hidrogênios ligados ao carbono 9 por grupos orgânicos (C_nH_{2n+1})—(alquilas) não afetam significativamente as interações eletrônicas existentes entre os anéis aromáticos, e promovem um significativo aumento na solubilidade em vários solventes orgânicos[47,48] e na resistência aos ataques oxidativos [49]. Além disso, o crescimento da cadeia polimérica pode ser obtido através da funcionalização nas posições 2 e 7, por meio de reações de substituição eletrofílica aromática, Entretanto, o aumento do comprimento das cadeias alquilas leva a uma gradativa diminuição da temperatura de transição vítrea do material[47]

Figura 12. Estrutura química do fluoreno (numeração dos carbonos de acordo com a IUPAC).

Yoshino et al. (1989)[50] foram os pioneiros na tentativa de sintetizar polifluorenos solúveis e processáveis com a inserção de grupos alquila ou dialquila na posição 9 tendo como principal finalidade melhorar a solubilidade. Eles sintetizaram o poli(9,9-dihexilfluoreno) (Figura 13), que emite no azul, utilizando reações de oxidação com FeCl_3 para acoplar o monômero 9,9-dihexilfluoreno, esse polímero possuía massa molar média numérica $M_n=5000$ g/mol. Porém, esse material apresentou alguns graus de ramificações não gerando assim apenas acoplamentos de ligações conjugadas nas posições 2 e 7. O PLED montado com essa estrutura apresentou baixa eficiência quântica, que pode ser relacionada à dificuldade em remover as impurezas metálicas.

Figura 13. Poli(9,9-dihexilfluoreno), sintetizado por Yoshino em 1989.

Tentando resolver o problema no processo sintético, diminuindo a formação de ramificações e, conseqüentemente, aumentando a conjugação dos polímeros, em 1996, Pei e Yang[51] sintetizaram a partir do 2,7-dibromo-9,9-bis(3,6-di-oxaheptil)fluoreno, o primeiro polímero derivado de fluoreno (Figura 14) utilizando como catalisador um metal transição, Níquel, a partir de uma solução salina de NiCl_2 , conseguindo obter elevada M_n próxima de 95.000 g/mol e baixo grau de polidispersividade.

Figura 14. poli(9,9-bis(3,6-di-oxaheptil)fluoreno sintetizado por Pei e Yang [51]

Seguindo a linha de Pei e Yang, um grupo de pesquisadores da Dow[34,35] sintetizou uma série de polímeros e copolímeros derivados do poli(2,7-fluoreno),

neste caso, tendo como base a reação de acoplamento de Suzuki com algumas modificações, como a utilização de uma solução 2 M de carbonato de sódio, adição de um agente transferidor de fases e utilização do catalisador a base de paládio ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Essas modificações permitiram a síntese de polímeros com altos rendimentos, elevadas massas molares, e polímeros com baixo grau de polidispersividade (<2) em apenas 24 horas de reação em contraste com as 72 horas usualmente necessárias nas reações de Suzuki e, mesmo assim, obtendo-se polímeros com reduzidas massa molares.

Atualmente, portanto os métodos de acoplamento de Suzuki e de Yamamoto já discutidos anteriormente (2.1.1.1), com algumas modificações, são as técnicas mais utilizadas para a síntese de novos polímeros tanto a base de fluoreno e seus derivados quanto outros polímeros eletroluminescentes, devido à especificidade destas reações que conduzem a elevado controle das estruturas dos produtos finais.

Através desses avanços nos processo sintéticos possibilitou-se criar novas formas de melhorar as propriedades de emissão dos fluorenos e, consequentemente, melhorar as propriedades finais dos LEDs. A incorporação de outros constituintes à sua cadeia principal dá origem a novos copolímeros como, por exemplo, a inserção de meros heterocíclicos contendo nitrogênios na sua estrutura, como no caso dos derivados de quinolinas. Estes possuem o átomo de nitrogênio, tornam-se elétron-deficientes e propiciam a recepção de elétrons e, consequentemente, condutores dessas cargas, outra vantagem de se utilizar materiais com deficiência de elétrons dentro de um polímero conjugado é a diminuição da energia do HOMO. Com esse maior fluxo de elétrons circulando pela estrutura final dos copolímeros, a probabilidade de haver recombinação (elétron/lacunas) radiativa aumenta significativamente, podendo levar também a uma diminuição das tensões elétricas de operação dos dispositivos[53] que é outro fator de extrema importância, já que a diminuição dessas tensões diminui também a temperatura em que esses dispositivos operam, tornando-os mais estáveis e com maiores tempos de vida.

2.1.2.3 *Blendas de polifluorenos com outros polímeros*

Outra forma de melhorar as propriedades dos polifluorenos para a aplicação em PLEDs é na forma de blendas com outros materiais com propriedades complementares, esse meio é mais simples do que a síntese de novos materiais, o que tem atraído muitas novas pesquisas nesse assunto.

Um dos principais problemas da utilização de polifluorenos para a construção de LED azul é que a passagem contínua de corrente leva a um deslocamento do comprimento de onda de emissão, que passa a ocorrer na região azul esverdeada devido a eletro-oxidação. Visando resolver esse problema de baixa estabilidade espectral Kulkarni e Jenekhe[54] propuseram a utilização de uma blenda polimérica entre o poli(9,9-dioctilfluoreno) e o poli(vinildifenilquinolina) ou poliestireno.

O dispositivo ITO/PEDOT/blenda polimérica/Al apresentou alta estabilidade espectral, com emissão em 436 nm, elevada injeção e recombinação de cargas com elevada luminância e eficiência eletroluminescente de 3 a 5 vezes maior quando comparado a dispositivos utilizando apenas o homopolímero de fluoreno como camada ativa.

Resultados obtidos em trabalhos anteriores [55,56] mostram que o uso de blendas nas construções de PLEDs aparecem como outras possibilidades de se construir arquiteturas diferentes, que podem levar a interessantes resultados tendo como principal aplicação a utilização de blendas entre materiais tipo *n* (quinilina) e emissivos do tipo *p* (fluorenos).

2.2 Diodos emissores de Luz Poliméricos (PLEDs)

Antes do surgimento dos P/OLEDs diversas outras tecnologias se tornaram líderes de venda no mercado de displays e mostradores luminosos, como os antigos e revolucionários tubos de raios catódicos na década de 50, que permaneceram soberanos até 2005, quando popularizaram-se as telas de cristal líquido e as telas de plasma e que, mais recentemente, estão sendo substituídas pelas telas

iluminadas por LED, porém todos esses equipamentos possuem as suas limitações, como o baixo ângulo de visão, baixa variabilidade e resolução de cores entre outros.

Os requisitos essenciais atualmente para a futura geração de displays são a produção de boa qualidade de luz, alta luminosidade e alto contraste, melhorias na resolução e variabilidade de cores, e principalmente, aliar essas melhorias a produtos mais leves e finos, com baixos consumos de energia e a preços acessíveis. Os P/OLEDs surgiram e são atualmente os mais indicados a se tornarem num futuro próximo os mais novos donos desse imenso mercado[57].

As diferentes estruturas de montagem de P/OLEDs estão esquematizadas na Figura 15. A primeira estrutura (Figura 15a) é conhecida como estrutura monocamada, onde entre os eletrodos há apenas um material eletroluminescente (emissivo) EML, e, portanto, esse material deve ser um bom condutor de lacunas e elétrons, ao mesmo tempo, o que geralmente não ocorre para os materiais poliméricos. Para minimizar esse problema foram introduzidas na estrutura duas camadas (Figura 15b), uma camada responsável pela condução de lacunas (HTL - Hole transporting Layer) e a outra pela condução de elétrons (ETL - Electron Transporting Layer). A recombinação dessas cargas e, conseqüente, emissão de luz, ocorre na interface entre essas duas camadas. Em um P/OLED de três camadas (Figura 15c), tem-se a inserção, entre a HTL e a ETL, de uma camada emissora de luz a EML (Emissive Layer), nessa camada ocorre a recombinação entre as lacunas fornecidas pelo HTL e os elétrons do ETL, aumentando assim a região de emissão de um dispositivo. Essa estrutura é a ideal para materiais altamente emissivos porém que não possuem boas condutividades de cargas[57–59].

Figura 15. Diferentes arquiteturas de montagem dos P/OLEDs (a) monocamada, (b) duas camadas, (c) três camadas ou multicamadas

Outra estrutura, conhecida também como multicamadas, pode ser utilizada. A diferença básica dessa estrutura para a estrutura de três camadas é a inserção de

uma camada responsável apenas pela injeção de lacunas HIL (Hole injection layer) no HTL.

Para que haja a emissão de luz o processo de operação do PLED tem que seguir três etapas básicas: injeção, transporte e recombinação de cargas[60].

A Figura 16 exemplifica o funcionamento básico de um PLED monocamada. Os PLEDs assim como os LED inorgânicos operam mediante a aplicação de uma diferença de potencial, sendo que o cátodo injeta portadores negativos (elétrons) na banda de condução, (LUMO - orbital π^*) de acordo com a diferença de energia Δ_e entre a função trabalho do cátodo (ϕ_c) e o nível de energia do LUMO (ϕ_{LUMO}), o ânodo, por sua vez, injeta portadores positivos (lacunas) na banda de valência (HOMO – orbital π) da camada emissiva polimérica (EML), de acordo com a diferença de energia entre a função trabalho do ânodo (ϕ_a) e o nível de energia do HOMO (ϕ_{HOMO}); essas injeções de cargas são representada por (1) na Figura 16. Essas cargas (2), n e p , caminham pelo EML (3) até que se encontram, ocorrendo a recombinação (4), que pode originar decaimento *via* processo radiativo (transição $\pi^* - \pi$) com emissão de um fóton de energia equivalente ao *gap* (4) [[60],32].

Figura 16. Diagrama de bandas de um PLED monocamada.

Os PLEDs são geralmente fabricados sobre um substrato transparente de vidro ou plástico, com elevada função trabalho, sobre esse substrato é depositado primeiramente o ânodo que também deve ser um material transparente, tendo como principal função a injeção de lacunas na camada orgânica, deve possuir baixa rugosidade e alta função trabalho. Um dos materiais mais utilizados para essa função é o óxido transparente condutivo TCO (Transparent Conductive Oxide) de índio dopado com estanho, 90% de InO_3 e 10% de SnO_2 , popularmente conhecido

como ITO (Indium Tin Oxide), esse material possui função trabalho próxima a energia do HOMO da maioria dos polímeros semicondutores (4,2~5,3 eV)[7,57,58].

Apesar de o ITO ser atualmente o material mais utilizado como anodo, ele apresenta sérios problemas na interface com a EML. Por possuir ligações incompletas na sua superfície, o oxigênio presente nessas ligações faz com que ocorra a foto-oxidação do polímero presente na camada emissiva. Suas propriedades elétricas, portanto, são extremamente influenciadas pelo método de preparação e a os métodos de limpeza empregados[7]. Para se solucionar esse problema, entre ITO e a EML, deposita-se a HTL, essa camada, além de resolver o problema da interface ITO/EML, tem a importante função de transportar as lacunas do anodo até a camada emissiva e também de bloquear a passagem de elétrons, impedindo assim que os elétrons atinjam o eletrodo oposto (anodo) sem se recombinarem com as lacunas[61]. O material mais utilizado como HTL é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno), conhecido como PEDOT/PSS (Figura 17).

Figura 17 – Estrutura química do: a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT); b) poli(4-sulfonato de estireno) (PSS).

Essa camada de PEDOT/PSS possui a função trabalho de 5,0 eV e facilita o transporte e a injeção de lacunas na EML, além disso, esse material é facilmente processável e forma filme de modo a suavizar a rugosidade do ITO evitando possíveis curtos-circuitos e por ser solúvel em água, permite a deposição de outros polímeros solúveis apenas em solventes orgânicos sem que ocorra a sua solubilização[58].

O desenvolvimento de polímeros e estruturas orgânicas emissivas que dão origem à EML são tão importantes e cruciais quanto o próprio processo de construção dos LEDs, essa camada deve possuir boa processabilidade, pureza,

elevada estabilidade térmica e oxidativa, bom balanceamento e mobilidade de cargas, pureza na emissão de luz e alta eficiência luminosa, esses são apenas alguns dos requisitos básicos necessários para que essa camada torne o dispositivo final comercialmente viável.

Como EML, podem ser utilizadas as pequenas moléculas, em geral depositadas *via* evaporação térmica ou sublimação, que são processos relativamente mais caros e complexos do que a deposição *via* solução e “casting” de materiais eletroluminescente poliméricos. Os polímeros também podem ser depositados em grandes áreas, sendo isto um dos principais atrativos da tecnologia dos PLEDs.

Sobre o EML é depositado o ETL que tem a função de injetar elétrons no polímero emissor aumentando o balanceamento de cargas[61] e, consequentemente, aumentando a probabilidade de recombinação elétron-lacuna, levando assim a um aumento da eficiência luminosa[33]. Ao mesmo tempo essa camada tem a função de bloquear as lacunas, impedindo que essas cargas cheguem ao eletrodo oposto sem se recombinarem. Os compostos mais amplamente utilizados como ETL são o tris(8-hidroxiquinolato) de alumínio (Alq_3), e o 2-(4-*tert*-butilfenil)-5-(4-bifenil)-1,3,4-oxadiazol (butil-PBD), cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 18.

Figura 18 – Estrutura química do (a) Alq_3 ; (b) butil PBD.

O Alq_3 possui energia de afinidade eletrônica EA (*electron affinity*) ou LUMO de aproximadamente 3,0 eV e energia potencial de ionização IP (*ionization potencial*) HOMO de 5,95 eV[61].

Como última camada dos P/OLEDs é depositado o catodo, que deve ser um material com baixa função trabalho para facilitar a injeção de elétrons. Em geral, utilizam-se metais ou ligas metálicas, o cálcio (Ca) é o material mais indicado, pois

possui função trabalho de aproximadamente 2,87 eV, sendo do ponto de vista eletrônico, o melhor injetor de elétrons que existe atualmente, entretanto, por ser muito reativo na presença de água e oxigênio acaba se degradando e perdendo as suas funções, limitando seu uso, já o alumínio (Al) apesar de possuir uma função trabalho de aproximadamente 4,2 eV[7], e, portanto, maior que a do cálcio, é interessante e muito utilizado na fabricação de PLEDs, devido, principalmente, a sua estabilidade, fácil deposição e elevada pureza.

A Figura 19 apresenta de forma esquemática o processo de emissão de luz em um PLED multicamadas.

Figura 19. Diagrama de bandas de um PLED multicamadas[3].

Quando uma diferença de potencial entre o anodo e o catodo é aplicada (DDP) começa o processo de injeção e transporte de cargas, o anodo então injeta lacunas na HTL que por sua vez transporta essas lacunas até a EML e, ao mesmo tempo, essa HTL gera na interface com a EML uma região que bloqueia a passagem de elétrons formando a camada EBL (*electron blocking layer*). Por outro lado, o catodo injeta elétrons na ETL que transporta esses elétrons até a EML e a exemplo das HTL, elas formam na interface com a EML uma região que bloqueia a passagem de lacuna dando origem a HBL (*hole blocking layer*), essas cargas injetadas na EML podem formar éxcitons e esses éxcitons podem ter um decaimento radiativo, emitindo fótons.

2.2.1 Eficiência dos P/OLEDs

Quando se trata de eficiência dos dispositivos dois fatores devem ser compreendidos, um deles é a eficiência quântica e o outro é a eficiência energética.

A eficiência quântica está relacionada com outros dois fatores sendo eles a eficiência quântica interna η_i e a eficiência quântica externa η_q

A eficiência quântica externa é definida basicamente como sendo a taxa entre os fótons emitidos e ao número de elétrons injetados[33] na EML, e pode ser representado pela seguinte expressão:

$$\eta_q = \gamma * \chi * \eta_r * \xi = \eta_i * \xi \quad eq(1)$$

Onde γ representa o balanceamento de portadores de cargas que descreve a probabilidade de um elétron encontrar uma lacuna e formar um éxciton, o χ é o fator relacionado à probabilidade de formação de spins no estado singlete ou tripleto se recombinarem e formarem éxcitons, η_r é o fator de decaimento radiativo do material emissivo, e ξ é o fator de transmissão de fótons após serem gerados. Os termos γ , χ e η_r juntos, em geral, são conhecidos como eficiência quântica interna η_i

Com já foi comentado anteriormente, em P/OLEDs, a luz é gerada pela formação e recombinação dos pares elétrons/lacunas, portanto, se houver um grande desbalanceamento entre as mobilidades dos dois tipos de cargas, haverá uma grande probabilidade dessas cargas se moverem pelo dispositivo sem que haja a formação de éxcitons, resultando assim na diminuição do fator γ . Por outro lado, de forma ideal, se todas as cargas injetadas formassem éxcitons teríamos γ igual a 1 [3].

A formação de barreiras, HBL e EBL, faz com que as cargas fiquem confinadas dentro do EML, promovendo melhora no balanceamento de cargas e aumentando o fator γ

A probabilidade de um éxciton gerar um fóton está relacionado à configuração dos spins sejam eles singletos ou tripletos. A distribuição dos spins singletos e tripletos em P/OLEDs são aleatórios e ocorre na razão de 1:3, ou seja, a formação de estados singletos é cerca de três vezes menor que a formação de tripletos. E

como em emissores fluorescentes apenas os singletos podem decair ao estado fundamental isso acaba limitando o fator χ a 0,25, levando a uma natural redução na eficiência quântica[3]. Entretanto trabalhos recentes sugerem mecanismos para aumentar esse fator, pela transformação dos estados tripleto em singletos, mas esses processos ainda não estão totalmente compreendidos[62].

O fator de decaimento radiativo η_r é a relação entre o numero de fótons emitidos pelo número total de éxcitons gerados (eq. 2).

$$\eta_r = \frac{\mathcal{K}_r}{\mathcal{K}_r + \mathcal{K}_{nr}} \quad \text{eq(2)}$$

Onde $\mathcal{K}_r$ e $\mathcal{K}_{nr}$ denotam as constantes de decaimento radiativo e não radiativo.

Uma forma de se otimizar a eficiência quântica do dispositivo é o uso na EML de um material com elevada eficiência emissiva. A seleção desse material leva em consideração os seus valores de rendimento quântico de fotoluminescência.

A emissão radiativa é transmitida para o meio externo do dispositivo de acordo com o fator de transmissão ξ , que está diretamente relacionado aos índices de refração das diferentes camadas do PLED. Em uma PLED de uma camada, por exemplo, temos EML com índice de refração (n) de aproximadamente 1,7 localizada entre os eletrodos ITO ($n \sim 1,8$), depositado sobre um substrato de vidro ($n \sim 1,5$), e o catodo, geralmente um metal reflexivo[33].

O feixe de luz gerado no EML deve ser transmitido através das camadas ITO e vidro até para o meio externo, porém como essas camadas possuem diferentes índices de refração e a luz sofre desvios e reflexões, podendo esses feixes ser desviados de tal forma que não consigam sair para o meio externo ou até mesmo podendo ser reabsorvidos pelos eletrodos fazendo com que o fator ξ também diminua, levando, conseqüentemente, a uma diminuição na eficiência quântica externa (Figura 20).

Figura 20. Diferentes índices de refração em um PLED. [3]

Além da eficiência quântica, que como vimos anteriormente pode ser influenciada por uma série de fatores, temos também a eficiência energética η_p , que é uma relação entre a energia elétrica fornecida ao PLED e a energia luminosa resultante, e pode ser definida pela eq. (3)

$$\eta_p = \eta_q * \frac{h\nu}{eV} \quad \text{eq. (3)}$$

Onde $h\nu$ é a energia média do fóton e eV é a energia dos portadores de cargas injetados. Como a principal aplicação dos PLEDs é para a área de displays e mostradores luminosos, a emissão de luz a ser medida deve estar na região visível do espectro eletromagnético, sendo assim, a unidade da eficiência energética é dada por lumens por Watts (lm/W).

Portanto, uma forma de se otimizar a eficiência energética é a diminuição da tensão elétrica de operação dos dispositivos.

Outro fator muito utilizado, quando de fala de eficiência de um dispositivo, é a luminância η_c , dada pelas unidades de candelas por ampere (cd/A) que relaciona a intensidade luminosa I com a corrente que passa pelo dispositivo I_c (eq.4).

$$\eta_c = \frac{I}{I_c} \quad \text{eq. (4)}$$

Conhecendo alguns dos principais fatores que influenciam a eficiência dos PLEDs, podem-se propor algumas formas de otimiza-las.

Começando pela eficiência quântica interna (η_i), a escolha de um material com elevada emissividade é o ponto de partida para começar a se pensar em dispositivos mais eficientes, um dos polímeros mais utilizados e indicados para esse fim, são os derivados de fluoreno, principalmente por possuírem elevados rendimentos quânticos de fotoluminescência. Entretanto também é conhecido que esses materiais possuem baixa mobilidade de elétrons, diminuindo assim um dos fatores que fazem parte do η_i que é o balanceamento de cargas (γ), para amenizar esse problema pode se propor à inserção de polímeros com elevada injeção e mobilidade de elétrons, representado por exemplo pelas quinolinas, seja ela como constituinte da cadeia principal juntamente com os fluorenos ou pela formação de blendas.

Tendo na EML um material emissivo e com melhor balanceamento de cargas pode-se até mesmo deixar de utilizar a deposição de uma camada adicional ETL, e ao deixar de utilizar essa camada, automaticamente melhoramos a o fator de transmissão (ξ), pois será uma camada a menos para desviar ou refletir os fótons emitidos, esse melhor balanceamento de cargas pode levar também a uma diminuição na tensão de operação desses dispositivos, proporcionando um aumento na eficiência energética (η_p).

2.3 Objetivos da Pesquisa

Conhecendo os principais fatores que interferem na eficiência dos PLEDs, esse trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- ✓ Síntese de copolímeros contendo segmentos do tipo n , injetores de elétrons contendo grupos 8-oxioctil-quinolina, juntamente com segmentos emissores de luz, partindo do 9,9-dioctil-2,7-dibromofluoreno, em diferentes concentrações, sendo essas reações de copolimerização feitas através da reação de acoplamento de Suzuki.
- ✓ Construção de PLEDs utilizando como camada ativa os copolímeros sintetizados.
- ✓ Construção de PLEDs utilizando como camada ativa blenda entre os polímeros e copolímeros sintetizados

Esses copolímeros sintetizados têm, como principal finalidade, aumentar o número de recombinações entre pares elétron-lacuna, obtendo, assim, um maior número de decaimentos radiativos na camada emissiva dos PLEDs, possibilitando a eliminação de camadas adicionais de ETL.

A idéia da utilização desses novos materiais ainda não descritos na literatura e nem em patentes na construção de PLEDs é promover uma inovação no processo de síntese de novos materiais contendo grupos p e n na mesma estrutura, além de se tornar o processo de fabricação desses dispositivos mais simples eliminando a etapa de deposição *via* sublimação da ETL amplamente utilizada nessa área.

3 METODOLOGIA

3.1 Reagentes e solventes

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados como recebidos, exceto quando indicada purificação adicional prévia:

- ✓ 1,4 dibromobenzeno (98 %)
- ✓ 1,4 dicloro benzeno (Vetec 99 %)
- ✓ 9,9-dioctil-2,7-dibromofluoreno (Aldrich 99 %)
- ✓ 9,9-dioctilfluoreno-2,7ácido diborônico (Aldrich 99 %)
- ✓ Acetona (Casa Americana, Synth 99,5 %)
- ✓ Ácido 1,4 fenilenobisborônico (Aldrich 97 %)
- ✓ Ácido fenilborônico (Aldrich 97 %)
- ✓ Tris(8-hidroxi-quinolato)alumínio)Alq3 (Aldrich)
- ✓ Carbonato de Cálcio anidro (Casa Americana P.A).
- ✓ Carbonato de Potássio anidro (Casa Americana P.A).
- ✓ Cloreto benzalcônico (Synth)
- ✓ Clorofórmio (VETEC – Química Fina Ltda 99,8%).
- ✓ Clorofórmio espectrométrico (TEdia)
- ✓ Clorofórmio Deuterado (Merck 99,8 %)
- ✓ Diclorometano, foi deixado sob refluxo por 6 horas e destilado a pressão ambiente.
- ✓ Metanol (Casa Americana, Synth 99,8%).
- ✓ PEDOT:PSS 1:6 (p) 1,3 – 1,7% (Baytron PVPAl 4083 - H.C.Starck)
- ✓ PEDOT:PSS 1:6 (p) 1,3 – 1,7% (Aldrich)
- ✓ Peróxido de hidrogênio (CAAL 35 %)
- ✓ THF (Aldrich, 99 %)
- ✓ Tolueno (Synth 99,5 %)
- ✓ Vidro com ITO com resistência de folha 30 ohms/□ (DELTA)
- ✓ Vidro com ITO com resistência de folha de aproximadamente 15 ohms/□ (Chinês)
- ✓ Xileno (Synth 98,5 %)

3.2 Equipamentos

- ✓ Analisador de Parâmetros Semicondutores:
Source Meter modelo 2420-C 3A da Keithley, Grupo de Eletrônica Molecular (GEM – USP).
- ✓ Analisador termogravimétrico (TG):
Analisador termogravimétrico TG-51, Shimadzu.
Analisador termogravimétrico STA 499 F1, Netzsch.
- ✓ Calorimetria diferencia exploratória (DSC):
DSC modelo Q100 da TA instruments.
DSC modelo 200 F3 maia, Netzsch.
- ✓ Câmara “Glove-box.
- ✓ Colorímetro modelo SC100A da Konica-Minolta. (GEM)
- ✓ Cromatografia de permeação em gel (GPC):
Agilent 1100, instituto de física de São Carlos (IFSC-USP).
- ✓ Cuba de Laguimir
Laboratório de Materiais Híbridos (LHM – UNIFESP)
- ✓ Espectroscopia de reflexão e absorção no Infravermelho com polarização modulada (PMIRRAS)
KSV PMI 550, KSV Instrument Ltd (LHM – UNIFESP).
- ✓ Espectrofotômetro de Fluorescência:
Fluorímetro modelo Eclipse da Varian.
- ✓ Espectrofotômetro de Infravermelho (FTIR):
Espectrômetro Modelo Vector 22 da Bruker,

Espectrômetro Modelo Magna IR 560 ESP da Nicolet.

- ✓ Espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-Vis):
UV-Vis modelo Cary 50 Conc da Varian.
UV-Vis modelo UV-1650 PC da Shimadzu, (GEM).
- ✓ Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN):
Espectrômetro Bruker AC-200, operando a 200 MHz para hidrogênio, Instituto de Química da USP.
- ✓ Evaporadora:
Evaporadora da Varian, Laboratório de micro eletrônica (LME – USP).
Evaporadora Prest Vácuo instalada dentro de uma Glove Box (GEM – USP).
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV):
Microscópio eletrônico Modelo XL-30 da Phillips.
- ✓ Microscópio de Força atômica (AFM)
Microscópio de Força Atômica, Tunelamento e Força Magnética modelo *NanoScope IIIA* da *Digital Instruments*, instalado no laboratório de Filmes Finos (IF-USP)
- ✓ Microscópio Óptico:
Microscópio modelo PolyvarMet da Reichert Jung (LME – USP).
- ✓ Perfilômetro: Medida de espessura
AlphaStep 500 (LME – USP).
- ✓ Spectroradiômetro HR 2000+ da OceanOptics (LME – USP).
- ✓ Spin coating:
Modelo P 6024 da Specialty Coating System Incorporation (LME – USP).

3.3 Síntese do Monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina

Para a obtenção do monômero 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina foi empregada a reação de Williamson para condensar 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina e 1-bromooctano. Em um balão de uma boca foi acoplado um acessório tipo “U” onde em uma das extremidades foi acoplado um dissecante, CaCl_2 . Uma solução contendo 150ml de dimetilformamida, 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina (15,1 g, 0,05 mol) e 1-bromooctano (11,5 g, 0,06 mol) foram adicionados ao balão e a solução formada foi mantida sob agitação e aquecimento a 100°C . A esta solução foi adicionado carbonato de potássio anidro (K_2CO_3) (15 g) em porções, por 1 hora. Após a adição a solução foi mantida por 100°C por 24hs sob atmosfera de nitrogênio. A solução reacional final foi vertida em uma solução de álcool a 50% e o material precipitado foi filtrado obtendo-se 16,8 g, 81,2 %.

Figura 21 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada para a obtenção do monômero 5,7-dibromo-oxioctil-quinolina.

Figura 21. Rota sintética para obtenção do monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina

3.4 Sínteses dos polímeros foto e eletroluminescentes.

Todas as sínteses dos polímeros desse trabalho tiveram como base o procedimento usual da reação de acoplamento de Suzuki, utilizando-se também um agente transferidor de fases, tendo como objetivo melhorar o rendimento das sínteses, já que esse agente atua facilitando a migração dos reagentes da fase aquosa para a fase orgânica [29–31].

3.4.1 Síntese do poli[(1,4-fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)) – (PQ)

Em um balão de 3 bocas, acoplado a um condensador, foi adicionado 5,7-dibromo-oxioctil-quinolina (0,207 g, 0,5 mmol) (quinolina), ácido 1,4-fenilenodiborônico (0,083 g, 0,5 mmol), Aliquat336 (0,040 g, 0,1 mmol). Após a adição, foi, então, injetado N₂ no sistema e logo em seguida, o balão foi levado para a “Glove Box” onde o catalisador P(Ph₃)₄Pd (0,0116 g, 0,5 – 1,5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa a 2M de K₂CO₃ (1,65 g, 6 ml) (1,5:1) foi adicionada.

A reação ocorreu sob refluxo a 75 - 80°C por 72 h, em seguida, foi adicionado o ácido fenilborônico (13 mg, 0,12 mmol) para terminar a reação, o que ocorreu após mais 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se 0,073 g, 42,2%.

A Figura 22 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada para a obtenção do poli[(1,4 fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina))].

Figura 22. Rota sintética para obtenção do poli[(1,4 fenileno(8-oxioctil-quinolina))]

3.4.2 Síntese do poli[(1,4-fenileno)-2,7(9,9-dioctilfluoreno)] – (PFF)

Para a síntese do poli[(1,4-fenileno)-2,7(9,9-dioctilfluoreno)] foram realizados duas rotas sintéticas.

Em um balão de 3 bocas, acoplado a um condensador, foi adicionado 2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno (0,548 g, 1 mmol) (fluoreno), ácido fenilenobisborônico

(0,165 g, 1 mmol), Aliquat336 (0,040 g, 0,1 mmol), sob atmosfera de N_2 . Logo em seguida balão foi levado para a Glove Box onde o catalisador $P(Ph_3)_4Pd$ (0,0116 g, 0,5–1,5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa a 2M de K_2CO_3 (1,65 g, 6 ml) (1,5:1) foi adicionada.

A reação ocorreu sob refluxo a 80- 90°C por 48hs, em seguida foi adicionado o ácido fenilborônico (25 mg, 0,2mmol) para terminar a reação, que ocorreu após 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se 0,100 g, 21,5 %, massa molar M_n : 1.413 g/mol e M_w : 2.313 g/mol.

Para a segunda rota foi utilizado o mesmo procedimento da rota 1, porém como reagentes de partida, foram utilizados o ácido 2,7 diborônico-9,9-dioctilfluoreno (0,478 g, 1 mmol) e o 1,4-dibromobenzeno (0,236 g, 1 mmol). Após a purificação obteve-se 0,407 g, 87,3 %.

A Figura 23 apresenta de forma esquemática as duas rotas sintética utilizadas para a obtenção do poli[(1,4-fenileno)-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)].

Figura 23. Rotas sintéticas para obtenção do poli[(1,4-fenileno)-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)].

3.4.3 Síntese do Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] – (PF)

Em um balão de 3 bocas acoplado a um condensador, foi adicionado 2,7-dibromo-9,9-dioctilfluoreno (0,548 g, 1 mmol), ácido 2,7 diborônico-9,9 dioctilfluoreno (0,478 g, 1 mmol), Aliquat336 (0,040 g, 0,1 mmol) após a adição, foi então injetado N_2 e em seguida balão foi levado para a Glove Box onde o catalisador $P(Ph_3)_4Pd$ (0,014 g, 0,5– 5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa a 2M de K_2CO_3 (1,65 g, 6 ml) (1,5:1) foi adicionada.

A reação ocorreu sob refluxo a 75 - 80°C por 48hs, em seguida, foi adicionado o ácido fenilborônico (24 mg, 0,2 mmol), para terminar a reação que foi encerrada e após 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se 0,640 g, 83 %.

A Figura 24 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada para a obtenção do poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)], (PF).

Figura 24. Rota sintética para obtenção do Poli[(1,4-fenileno)-2,7(9,9-dioctilfluoreno)].

3.4.4 Síntese da série poli(1,4-fenileno-2,7-(9,9-dioctil-fluoreno)-co-1,4-fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)(PFN)

Para a síntese dos polímeros PFN10, PFN20 e PFN30, foi utilizada uma mesma rota sintética variando-se apenas a proporção dos reagentes de partida, como pode ser observado na Tabela 2, portanto será descrita apenas a rota de obtenção do PFN10.

Tabela 2. Relação de concentração e de massas utilizados na síntese da série PFN

	PFN10			PFN30			PFN50		
	%	mmol	g	%	mmol	g	%	mmol	g
Fluoreno	10	0,2	0,1097	30	0,6	0,3291	50	1,0	0,5484
Quinolina	70	1,4	0,5812	50	1,0	0,4152	30	0,6	0,2491
Diclorobenzeno	20	0,4	0,0588	20	0,4	0,0588	20	0,4	0,0588

Em um balão de 3 bocas acoplado a um condensador foi adicionado 2,7 dibromo-9,9-dioctilfluoreno (0,0,1080 g, 0,2mmol) (fluoreno), 5,7 dibromo-8-oxioctil-quinolina (0,5814 g, 1,4 mmol) (quinolina), 1,4 diclorobenzeno (0,0583 g, 0,4mmol), (diclorobenzeno) ácido fenilenobiscorônio (0,3301 g, 2mmol), Aliquat336 (0,045 g , 0,1 mmol), após a adição, foi então, injetado N₂ sistema, em seguida o balão foi levado para a Glove Box onde o catalisador P(Ph₃)₄Pd (0,0162 g, 0,5– 5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em Tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa de 2M de K₂CO₃ (1,65 g, 6 ml) (1,5:1) também foi adicionada.

A reação ocorreu sob refluxo a 85- 90°C por 48hs, em seguida foi adicionado o ácido fenilborônico (0,055 mg, 0,4mmol) para terminar a reação que foi encerrada, após mais 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se 0,520 g, 89%, massa molar Mn: 1470 g/mol e Mw: 2778 g/mol.

Realizada as três sínteses (PFN10, PFN20 e PFN30) o único material obtido no estado sólido após a purificação foi o PFN10, os demais se apresentaram na forma pastosa, demonstrando que muito provavelmente teve-se um baixo grau de polimerização levando apenas a formação de oligômeros, materiais neste caso em estado indesejáveis para aplicação em LEDs poliméricos, sendo assim portando descartados das futuras caracterizações.

A Figura 25 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada para a obtenção da série de copolímeros PFN.

Figura 25. Rota sintética para obtenção da série de copolímeros PFN.

3.4.5 Síntese do copolímero poli[2,7(9,9dioctilfluoreno)-alt-(5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFQ).

Em um balão de 3 bocas acoplado a um condensador foi adicionado ácido 2,7 diborônico-9,9 dioctilfluoreno (0,239 g, 0,5 mmol), 5,7 dibromo-8-oxioctil-quinolina (0,208 g, 0,5 mmol), Aliquat336 (0,045 g, 0,1 mmol), após a adição, foi então, injetado N_2 sistema, em seguida balão foi levado para a Glove Box onde o catalisador $P(Ph_3)_4Pd$ (0,014 g, 0,5– 5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em Tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa de 2M de K_2CO_3 (1,65 g, 6 ml) (1,5:1).

A reação ocorreu sob refluxo a 75- 80°C por 48hs, em seguida foi adicionado o ácido fenilborônico (0,020 mg, 0,2 mmol), para terminar a reação que foi encerrada e após 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se 0,168 g, 52,1%.

A Figura 26 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada para a obtenção da série de copolímeros PFQ.

Figura 26 - Rota sintética para obtenção do copolímero PFQ

3.4.6 Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFFQ).

Para a síntese dos polímeros PFFQ10 e PFFQ30 e PFFQ50, foi utilizada a mesma rota sintética utilizada para obtenção do copolímero PFQ, porém com a adição do ácido 1,4 fenilenodiborônico para tornar possível a variação da concentração das unidades fluoreno na estrutura final dos copolímeros.

Tabela 3 apresenta as massas e a relação em mol dos reagentes de partida e a Figura 27 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada.

Tabela 3. Materiais de partida utilizados para a obtenção dos polímeros PFQ10, PFQ30 e PFQ50.

	PFFQ10			PFFQ30			PFFQ50		
	%	mmol	(g)	%	mmol	(g)	%	mmol	(g)
Fluoreno	10	0,1	0,0478	30	0,2	0,0957	50	0,5	0,2391
Quinolina	100	1,0	0,4152	100	1,0	0,4152	100	1,0	0,4152
Bisboronio	90	0,9	0,1492	70	0,8	0,1326	50	0,5	0,0839

Figura 27 - Rota sintética para obtenção dos copolímeros PFQ10, PFQ30 e PFQ50.

Os resultados obtidos para essas rotas sintéticas assim como para as rotas de obtenção do PFN30 e PFN50, também foram insatisfatórios, pois os polímeros após o processo de purificação novamente se apresentaram de forma pastosa, não sendo assim também recomendáveis para utilização na construção dos LEDs.

Tentando verificar possíveis causas do baixo grau de polimerização de alguns dos polímeros já sintetizados nesse trabalho, e analisando os resultados obtidos nas sínteses anteriores, sendo verificado que a troca material de partida ácido 1,4 feileno-bisboronico por 1,4 fenileno-dibomado, obteve-se um rendimento mais elevado e o polímero após a purificação apresentou-se na forma sólida de pó, foram propostas duas novas estruturas, descritas nos próximos itens.

3.4.7 Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFFQ-S1).

Em um balão de 3 bocas acoplado a um condensador foi adicionado ácido 2,7 diboronico-9,9 dioctilfluoreno (0,4783 g, 1 mmol), 5,7 dibromo-8-oxioctil-quinolina (0,2491 g, 0,6 mmol), 1,4 dibromobenzeno (0,0944 g, 0,4 mmol). Aliquat336 (0,045

g , 0,1 mmol), após a adição, foi então, injetado N_2 sistema, em seguida o balão foi levado para a Glove Box onde o catalisador $P(Ph_3)_4Pd$ (0,014 g, 0,5– 5 % em mol) foi adicionado. Os reagentes foram completamente dissolvidos em Tolueno (9ml, [monômeros] = 0,2M) e uma solução aquosa de 2M de K_2CO_3 (1,65 g, 6 ml) (1,5:1).

A reação ocorreu sob refluxo a 75 – 80°C por 48hs, em seguida foi adicionado o ácido fenilborônico (0,020 mg, 0,2 mmol) para terminar a reação, que foi encerrada após 24 horas. A solução orgânica foi lavada em água destilada e peróxido de hidrogênio para auxiliar na retirada do catalisador. O excedente de solvente foi retirado utilizando o rotaevaporador, o material resultante foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol obtendo-se após a purificação um material sólido com 0,460 g, 76.4 %. A Figura 28 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada.

Figura 28. Rota sintética para obtenção do copolímero PFFQ-S1.

3.4.8 Síntese do copolímero poli[1,4(fenileno)2,7-(9,9dioctilfluoreno)-co-(1,4(fenileno)-5,7(8-oxil-octilquinolina)] (PFQ-S2).

Para a síntese do copolímero PFQ-S2 foi utilizada a mesma rota sintética utilizada para obtenção do copolímero PFQ-S1, porém com a troca do 1,4 dibromobenzeno por 2,7 dibromo-9,9-dioctilfluoreno (0,2194 g, 0,4mmol), obtendo-se

um material sólido com 0,500 g, 71,6%. A Figura 29 apresenta de forma esquemática a rota sintética utilizada.

Figura 29. Rota sintética para obtenção do copolímero PFQ-S2.

3.5 Caracterização da estrutura química dos materiais sintetizados

✓ Estudo da fotoluminescência dos polímeros

Soluções são preparadas contendo diferentes concentrações dos polímeros. Estas soluções foram caracterizadas utilizando-se espectrometrias de absorção e de fluorescência no ultravioleta-visível.

As concentrações típicas de medida estão na faixa de 10^{-5} a 10^{-7} M, utilizando como solvente clorofórmio grau espectrométrico.

Para a preparação dos filmes, as soluções normalmente tinham concentrações entre 0,1 e 1 %. Os filmes foram preparados por vasamento, por *spin coating* e pela técnica de deposição de Langmuir Blodgett sobre suporte transparente, lâmina ou lamínula de microscópio, ou ainda lâminas de quartzo.

Os espectros de absorção e emissão tanto em solução quanto em filme foram coletados de $\lambda = 200$ a 800 nm.

As amostras foram analisadas também quanto ao seu rendimento quântico de emissão. Para este tipo de determinação foi utilizado como referência padrões, tais como sulfato de quinina.

✓ Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H NMR)

O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os sinais de absorção do clorofórmio e/ou do tetrametilsilano (TMS) foram usados como padrões de referência interna.

✓ Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As análises foram realizadas com o auxílio do aluno de doutorado Douglas Moraes no laboratório de Materiais Cerâmicos do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Matérias da escola Politécnica da USP, através de filmes finos depositados sob pastilhas de NaCl.

✓ PMIRRAS

Os espectros de PMIRRAS foram obtidos utilizando uma cuba de Langmuir tanto com o polímero espalhado na subfase aquosa quanto em filmes de monocamadas depositado sob um substrato sólido (Filmes Langmuir-Blodgett).

✓ Microscopia de força atômica

Os espectros de AFM foram obtidos utilizando os filmes monocamadas LB, depositados sobre um substrato de mica.

✓ Analisador termogravimétrico (TG)

As amostras foram submetidas a uma variação de temperatura de 25 °C a 800°C e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio.

✓ Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises foram realizadas em atmosfera inerte (N₂) na faixa de temperatura de -80°C a 220°C e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

✓ Cromatografia de permeação em gel (GPC)

As amostras foram dissolvidas em tetra-hidrofurano (THF) e analisadas num equipamento Agilent 1100 com colunas de GPC PLgelmixed C e PLgelmixed B em série, detector de índice de refração a 35 °C, usando THF como solvente, a 1 mL/min. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno (PS).

3.6 Caracterização dos LED's poliméricos

✓ Perfilometria

As medidas de espessura dos filmes foram feitas pelo método de perfilometria, onde o filme foi depositado sobre o ITO e corroído deixando apenas uma região para ser feita a medida, que consiste na varredura do substrato por uma agulha de que detecta a diferença de profundidade dos degraus (Figura 30).

Figura 30. Medição de espessura por perfilometria.

✓ Caracterização elétrica

Para a caracterização elétrica, pontas de prova de uma fonte de corrente/tensão foram conectados aos eletrodos dos PLEDs. Nos dispositivos, o ITO atua como ânodo e o filme de alumínio atua como cátodo. Para esse procedimento foi utilizado o equipamento Source Meter Keithley Série 2420 conectado a um micro computador e através de um software chamado EvalDisplay desenvolvido por alunos de graduação da própria Escola Politécnica no Departamento de Engenharia Elétrica, os dispositivos foram submetidos a uma variação de tensão de 0 a 20 V com intervalos de 0,5 V medindo-se a corrente elétrica.

A partir desses dados foram obtidas as curvas dos dispositivos, representadas pelos gráficos de corrente (I) vs. tensão (V).

✓ Caracterização óptica

Foi utilizado um espectroradiômetro da marca OceanOptics, modelo HR 2000+, conectado a um cabo de fibra óptica, o qual foi posicionado sobre a área ativa do dispositivo (vidro), fazendo-se a detecção da intensidade luminosa em função do comprimento de onda da emissão do PLED.

3.7 Deposição de filmes monocamadas (Langmuir e Langmuir – Blodgett)

O estudo de filmes de monocamadas poliméricas foi realizado em colaboração com o Professor Dr. Luciano Caseli do Laboratório de Materiais Híbridos da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). O intuito da realização desse estudo é futuramente viabilizar a construção de LED's poliméricos utilizando a arquitetura de monocamadas auto-estruturadas.

O princípio simplificado da utilização dessa técnica nesse trabalho pode ser representado esquematicamente na Figura 31.

Figura 31. Esquema simplificado de uma cuba de Langmuir – Blodgett

Água ultrapura (resistividade $\sim 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, pH $\sim 5,5\text{-}6,0$), fornecida por um sistema da Millipore®, foi colocada dentro da cuba (1), essa água foi utilizada como subfase (2). O material polimérico foi dissolvido em clorofórmio formando uma solução a $0,5 \text{ mg/mL}$. Alíquotas desta solução foram espalhadas cuidadosamente gota a gota com o auxílio de uma microseringa de $250 \mu\text{L}$ na superfície da subfase aquosa (2) formando uma monocamada anfifílica (3). Em alguns casos se fez necessária a adição de outras substâncias como o ácido esteárico com o objetivo de facilitar a formação desses filmes e a posterior transferência para substratos rígidos. Após o espalhamento, esperou-se de 10-15 minutos para a evaporação do solvente, começando em seguida a compressão do filme através das barreiras móveis com taxa de $3,0 \text{ \AA}^2/(\text{molécula} \cdot \text{min})$ (4). A pressão de superfície foi medida durante a compressão usando uma placa de Wilhelmy (5) e uma cuba da KSV (modelo mini-System 2, volume total de 220 mL).

Todas as monocamadas foram produzidas a uma temperatura constante de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes preparados foram caracterizados por Espectroscopia de

Reflexão-Absorção no Infravermelho com Modulação da Polarização (PM-IRRAS) usando um instrumento KSV PMI 550 (KSV instrument Ltd, Helsinki, Finland).

A cuba de Langmuir foi configurada de modo que o feixe de luz atingisse a monocamada em um ângulo de incidência de 80° . A luz recebida é continuamente modulada entre luz polarizada *s*, paralela a água e *p* perpendicular em alta frequência, que permite a medida simultânea dos espectros do filme em ambas as polarizações. A diferença entre os espectros fornece informações de superfície específica, e a soma fornece o espectro de referência. Usando a técnica de medidas simultâneas, o efeito do vapor d'água é largamente reduzido. Os espectros obtidos para os filmes são subtraídos do *background* (espectro obtido imediatamente antes do espalhamento).

Para a transferência dessas monocamadas para um substrato rígido foi utilizado um acessório acoplado a cuba (6) que faz o processo de *dipping*. Antes de fazer a transferência dos filmes, o substrato onde foi depositada a monocamada foi mergulhado na subfase, logo após inicia-se o processo de compressão, terminado o processo de compressão o substrato é emergido levando consigo uma camada de moléculas, como pode ser observada esquematicamente na Figura 32. Após o substrato ser totalmente emergido ele permanece parado por 10 minutos para a secagem, após esse tempo se houver a necessidade de deposição de mais camadas aplica-se novamente o processo de dipping, mergulhando o substrato novamente na subfase, nessa etapa a deposição ocorre na própria imersão. Esse processo possibilita apenas a deposição de números ímpares de camadas.

Figura 32. Esquema para a transferência das monocamadas.

3.7.1 Pressão superficial (π)

A pressão superficial (π) está ligada diretamente à presença de moléculas anfifílicas na superfície de uma solução aquosa e da pela diferença de tensão superficial da solução aquosa com e sem o polímero depositado.

Quando se aplica uma tensão compressiva nas monocamadas através do deslocamento das barreiras moveis, nota-se um aumento na pressão superficial, causado pelo consequente aumento das interações entre as moléculas, já que junto com a compressão há a diminuição na área média das moléculas presentes na superfície, fazendo com que as moléculas fiquem cada vez mais próximas dando origem assim às curvas tensão de superficial (π) vs área por molécula e é através dessas curvas que podemos identificar as diferentes fases das monocamadas e as transições entre elas.

Quando a pressão superficial esta próxima de 0 mN/m chamamos de fase gasosa (G), já que as moléculas estão tão distantes umas das outras que praticamente não há interação entre elas e a sua orientação na superfície é aleatória, com o inicio da compressão as moléculas se aproximam e começa a aparecer interações entre elas, conhecida como fase líquida – expandida (LE); é no final dessa fase que podem começar a surgir os primeiros domínio de monocamadas. Com o aumento na compressão tem-se novamente o aumento na interação das moléculas passando pelas fases de liquido condensado (LC), onde as moléculas estão tão próximas que pode haver o contato físico entre elas e pela fase liquido – condensada ou sólida (LC), onde as moléculas já estão juntas e empacotadas que as moléculas anfifílicas já conseguem se orientarem verticalmente na superfície aquosa, aumentando-se a compressão a partir dessa fase leva-se ao colapso das monocamadas e à desorganização dessas moléculas.

3.7.2 Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM-IRRAS)

A espectroscopia por reflexão e absorção no infravermelho com luz polarizada (PM-IRRAS), permite caracterizar a conformação da cadeia bem como a orientação molecular das monocamadas tanto em interfaces líquidas ou sólidas. As medidas foram obtidas com o equipamento KSV PMI 550 acoplado a cuba de Langmir, com o polímero em diferentes pressões de superfície. Para obter os espectros, primeiro foi necessário obter um espectro da subfase sem a adição do polímero. Após a obtenção desse espectro foi adicionado 50 μ l da solução polimérica (0,5 mg/mL), esperou-se 15 min para que o solvente fosse evaporado, e ,então, fez-se a coleta do espectro $\pi = 0$. Após essa coleta (cerca de 10 min) iniciaram-se os processos de compressão da monocamada até as pressões superficiais desejadas onde foram feitas as novas coletas dos espectros.

Foram obtidos espectros dos materiais no estado sólido com uma, três, cinco, sete e nove camadas transferidas para os substratos de quartzo.

3.8 Blendas poliméricas

Misturas em solução dos polímeros sintetizados foram utilizadas para a montagem de uma série de LEDs poliméricos.

Foram preparadas três blendas de PFN com PFF, de forma que a concentração de PFF ficasse com 10% e 20% e 30% em massa da concentração final da solução a ser depositada

Foram feitas também duas blendas de PFF com PQ, de forma que a concentração de PFF ficasse com 10% e 20% em massa da concentração final da solução a ser depositada.

Essas blendas foram utilizadas como camada ativa na montagem dos PLEDs.

3.9 Montagem dos LEDS poliméricos

As fabricações de PLEDs foram divididas em quatro etapas distintas: (1) corte dos substratos com o ITO em tamanho de $25 \times 25 \text{ mm}^2$, (2) preparo do substrato, que engloba a corrosão do ITO para formação da geometria da área ativa e ânodo do dispositivo e pré-limpeza química para retirar particulados da superfície, (3) deposição da camada de PEDOT:PSS que atua no dispositivo como HTL (*Hole Transport Layer* - camada transportadora de buracos), preparação e deposição da solução do copolímero emissivo sobre o PEDOT:PSS e por fim (4) a evaporação térmica do alumínio para a formação do cátodo.

Foram utilizados dois tipos de máscaras mecânicas contendo geometrias diferentes. Em uma das máscaras é possível construir seis dispositivos com a área ativa de 13 mm^2 , todos com o mesmo eletrodo de ITO para polarizar todos os LEDs (Figura 33 a) e na outra configuração, formam-se quatro dispositivos com área ativa de 9 mm^2 cada, construídos com os eletrodos de ITO individualizados para cada LED (Figura 33 b).

A Figura 33 mostra a estrutura final dos PLEDs sobre o substrato de vidro parcialmente recoberto com ITO.

Figura 33. Geometria e disposições dos PLEDs no substrato.

Para se obter a estrutura da Figura 33, fez-se necessário a execução de algumas etapas de processos, que serão discutidas mais detalhadamente nos itens a seguir.

3.9.1 Preparo das soluções poliméricas

As soluções foram preparadas em concentrações entre 0,5 % e 1% em clorofórmio, grau espectroscópico, visto que essa concentração foi considerada ideal em trabalhos realizados anteriormente no laboratório [63].

O cálculo da quantidade de material utilizado foi determinado pelo volume de solução que se necessitaria fazer para a deposição nas lâminas, utilizou-se, então, um padrão de 200 μL por lâmina, valor esse que se notou mais do que suficiente.

Preparada a solução, a mesma foi filtrada em membranas de politetrafluoretileno (*Millipore*) de 0,25 μm e guardadas em ambiente isolado e longe de umidade e ao abrigo da luz até o momento da deposição.

3.9.2 Corrosão do ITO

A corrosão do ITO é responsável pela formação da região ativa do dispositivo e também da formação dos ânodos.

Para se delimitar a região ativa desse dispositivo foi utilizada uma fita adesiva (fita mágica marca *3M*) como máscara protetora, então, a região ativa e o eletrodo foram pintados com esmalte acrílico. Após a secagem do esmalte, foi retirada a fita adesiva, deixando uma região do ITO exposta que foi logo em seguida corroída. Foi feita uma corrosão úmida, friccionando o ITO exposto, com algodão (cotonete) umedecido com uma solução de HCl e pó de zinco, este usado como catalisador. Logo após a corrosão, o esmalte que protegia as áreas ativas do dispositivo e as regiões do ânodo foi removido com acetona. A geometria do substrato Vidro/ITO após essa etapa é mostrada na Figura 34 b).

Figura 34. a) Lâmina de vidro recoberta com ITO; b) Lâminas após a etapa de corrosão do ITO.

3.9.3 Limpeza química

A limpeza química ou pré-limpeza das lâminas é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação dos dispositivos, pois é nela que as impurezas, pó, particulados sobre o ITO são removidos juntamente com possíveis gorduras aderidas.

As lâminas já com as geometrias definidas foram carregadas no porta-amostra e imersas em uma solução de acetona onde permaneceram em banho ultrassônico por 30 min, em seguida elas foram retiradas e imersas numa outra solução de álcool isopropílico, também em ultrassom por 30 min. Após esses procedimentos, as lâminas foram secas com jato de nitrogênio.

3.9.4 Tratamento da superfície do ITO

Após o procedimento de pré-limpeza as lâminas com Vidro/ITO foram submetidas a outro tratamento de limpeza superficial para remoção de outros possíveis contaminantes como carbono e hidrocarbonetos com radiação ultravioleta e formação de ozônio (UV- O_3), utilizando um reator montado, a partir do tubo de ignição de uma lâmpada de vapor de mercúrio sob pressão, cujo bulbo externo foi removido. O equipamento foi montado utilizando além do tubo de ignição, um refletor com porta-lâmpada, ventiladores, reator e uma base de madeira coberta com folha de alumínio (Figura 35). O projeto e a construção deste reator foram parte integrante do trabalho de doutorado do Dr. Emerson Roberto Santos, do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo [64].

Figura 35. Esquema do reator utilizado para limpeza superficial do ITO.

3.9.5 Deposição do PEDOT:PSS

O PEDOT:PSS foi depositado sobre o ITO pelo método de *Spin-Coating* (espalhamento rotativo).

Com o *Spinner* programado para uma rotação de 1500 rpm por um tempo de 60 segundos, a lâmina de ITO/Vidro é presa por vácuo em um suporte do *Spinner* chamado *Chuck* e com o auxílio de um pipetador de 500 μ L, a solução aquosa de PEDOT:PSS foi distribuída recobrendo totalmente a lâmina e, então, iniciou-se o processo de rotação causando o espalhamento da solução pela força de centrifugação, formando assim o filme fino.

Figura 36. a) esquema de deposição pelo método *Spin-coating*; b) *Spinner* utilizado.

Terminado os 60 segundos de rotação, as lâminas foram retiradas do *spinner* e submetidas ao processo de decapagem para liberar o excesso de PEDOT:PSS sobre a área de contato do cátodo. Essa decapagem é feita cuidadosamente (para não tocar a área ativa do dispositivo), utilizando-se um cotonete molhado com água para retirar parte do filme depositado. A Figura 37 mostra a geometria dos substratos após a deposição e a decapagem do PEDOT:PSS.

Figura 37. a) Lâmina com a região ativa do dispositivo definida; b) Lâmina com PEDOT:PSS depositado e decapado

Após a decapagem as lâminas foram levadas à estufa a vácuo que já se encontrava a uma temperatura de 100°C, por onde permaneceram por aproximadamente 2 horas, para que o solvente (água) fosse completamente removido.

3.9.6 Deposição da camada ativa

Para a deposição da camada ativa utilizou-se o mesmo procedimento da deposição do PEDOT:PSS, com a rotação de 1500 rpm por 60 segundos. A única diferença foi à utilização de uma microseringa de 250 μL e deposição de cerca de 200 μL de solução dos polímeros sintetizados sobre cada substrato Vidro/ITO/PEDOT. Após o processo de deposição, passou-se então para a decapagem com clorofórmio, formando então a geometria dos substratos mostrados na Figura 38.

Figura 38. Geometria das lâminas após a deposição e decapagem da camada ativa.

Após a deposição e a decapagem as lâminas foram colocadas na estufa a vácuo a aproximadamente 50°C onde permaneceram por 1 hora para evaporação total do solvente.

3.9.7 Evaporação térmica dos ETLs e metalização do Anodo

Para a deposição de filmes finos por evaporação térmica foram utilizadas duas metalizadoras distintas, uma localizada na sala limpa do Laboratório de

Microeletrônica, e a outra instalada dentro de uma “glove Box” no grupo de Eletrônica Molecular. Ambas metalizadoras são pertencentes ao departamento de Engenharia Elétrica da escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Os processos de deposição nas metalizadoras utilizadas seguem o mesmo princípio, que é o de colocar o material no interior de um cadinho refratário, cerca de 20mg para os ETL's e 400 mg para o alumínio. Colocado o material, o cadinho foi fixado entre dois eletrodos. O alumínio evaporado se depositou sobre as lâminas formando um filme com espessura de ≈ 300 nm, com uma taxa de evaporação de ≈ 1 nm/s, sob uma pressão de 1,5 mbar. Os parâmetros de deposição para os ETL's não foram possíveis de serem observados.

Para formar os eletrodos de Al foi utilizada uma máscara mecânica de cobre de 0,3 mm de espessura sobre o copolímero, formando assim a estrutura final dos dispositivos já mostrados na Figura 33.

3.9.8 Aplicação de Cola de Prata

Para não causar nenhum dano aos eletrodos tanto cátodo de alumínio quanto ânodo de ITO, sobre estes foi depositado uma camada de cola de prata condutora protegendo ambos de ruptura do condutor pelo esforço mecânico do próprio manuseio ou pelas pontas de contato dos equipamentos durante a caracterização elétrica, melhorando também o contato elétrico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese dos polímeros

A Tabela 4 apresenta de forma resumida os polímeros sintetizados, bem como as massas, rendimentos e suas respectivas massas molares obtidas por cromatografia de permeação em gel (GPC). Todos os materiais sintetizados com baixa massa molar e/ou baixo rendimento apresentaram-se de forma pastosa, sendo, assim, impróprias na fabricação dos LEDs, foram descartadas de futuras análises.

Tabela 4. Massa, rendimento e massa molar dos polímeros sintetizados

Polímeros	Massa (g)	Rendimento (%)	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
PQ	0,073	42,2	1.800	2.996	1,66
PFF 1	0,100	21,5	1.413	2.313	1,64
PFF 2	0,407	87,3	9.796	28.830	2,94
PF	0,640	83,0	9.764	35.350	3,62
PFN 10	0,520	89,0	1.470	2.778	1,89
PFN 30	0,075	10,3	---	---	---
PFN 50	0,095	14,2	---	---	---
PFQ	0,168	52,1	5.215	10.280	1,97
PFFQ 10	0,036	10,0	---	---	---
PFFQ 30	0,052	13,3	---	---	---
PFFQ 50	0,057	11,7	---	---	---
PFFQ-S1	0,460	76,4	4.140	8.888	2,15
PFQ-S2	0,500	71,6	8.250	19.530	2,37

Nas reações em que o ácido 1,4-fenileno diborônico foi utilizado no acoplamento com compostos halogenados, reação de Suzuki, foram obtidos materiais com baixas massas molares e com rendimentos bem inferiores àqueles obtidos sem este reagente (Tabela 3).

O PQ apesar de ter como reagente de partida o ácido 1,4-fenileno diborônico, apresentou-se de forma sólida, porém com um rendimento muito baixo quando comparado aos outros materiais sintetizados. Nas preparações do PFF1 e PFF2,

pode-se claramente notar a influência na troca dos reagentes, já que a estrutura final do polímero sintetizado deveria ser a mesma, independente dos materiais de partida utilizados. Notou-se que, para o PFF2, obteve-se um rendimento e uma massa molar bem mais elevada do que para o PFF1, essas duas rotas sintéticas foram repetidas diversas vezes e o resultado foi semelhante em todas. Nessas reações, houve a troca dos dois tipos de monômeros ao mesmo tempo, o que não permite concluir se apenas a substituição ácido 1,4-fenileno-diborônico já seria suficiente para se obter rendimentos e polímeros com massas molares mais elevadas, portanto, uma série de novas sínteses foram realizadas, a fim de se otimizar o processo, tornando-o mais confiável e reprodutivo.

Na outra reação em que o ácido 1,4 fenileno diborônico foi utilizado, apenas o PFN10 apresentou-se de forma sólida, porém com uma massa molar relativamente baixa.

Para estudar a influência de grupos fluoreno e quinolina nos copolímeros, foram propostas novas estruturas com variação na relação de concentração dos monômeros. Os resultados obtidos para o PFN20 e PFN30 foram insatisfatórios obtendo-se materiais não sólidos e com baixos rendimentos, a alteração no tempo de síntese também foi realizada porém novamente não se obteve melhoras.

Como a alteração nas concentrações dos monômeros para a série PFN não se obteve as melhorias esperadas, a série PFFQ teve como modificação, em relação à série PFN, apenas a retirada do material de partida 1,4 diclorobenzeno, porém essa modificação novamente não surtiu efeito, apresentando mais uma vez o material final de forma não sólida, com baixos rendimentos e de difícil purificação.

PFFQ-S1 e PFQ-S2 foram preparados tendo como principal objetivo a substituição do ácido 1,4 fenileno diborônico. PFFQ-S1 foi preparado a partir de 1,4 dibromobenzeno e 2,7 dibromo-9,9-dioctilfluoreno pelo 2,7 diborônico-9,9-dioctilfluoreno e PFQ-S2, a partir do 2,7 dibromo-9,9-dioctilfluoreno. Ambos os produtos apresentaram-se sólidos com elevados rendimentos, demonstrando que a retirada do 1,4 fenileno diborônico proporcionou nesses casos uma melhora significativa que pode também ser comprovado pelo significativo aumento de suas massas molares. PFQ é um copolímero alternado sólido produzido com rendimento e massa molar satisfatórios.

PF foi obtido a partir da reação entre 2,7 dibromo-9,9-dioctilfluoreno e o 2,7 diborônico-9,9-dioctilfluoreno com alto rendimento, sólido sendo o polímero sintetizado com maior massa molar.

4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H)

A seguir serão discutidos os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina e dos polímeros e copolímeros sintetizados. Todos os espectros são apresentados com as suas respectivas estruturas moleculares, contendo os átomos numerados para facilitar a identificação dos deslocamentos químicos.

4.2.1 Monômero 5,7 dibromo-8-oxioctil-quinolina

A Figura 39 apresenta o espectro de RMN ^1H do monômero 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina e a Tabela 5 os deslocamentos químicos observados.

Figura 39. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) do material de partida 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.

Tabela 5. Identificação dos deslocamentos químicos do monômero 5,7-dibromo-8-oxioctil-quinolina.

Deslocamento químico	Prótons
0,88	1
1,94 – 1,29	2 ao 7
4,36	8
8,01 – 7,26	16 e 17
8,44	14
8,98	15

O deslocamento químico a 4,36 ppm representa o próton de CH₂ próximo ao oxigênio (próton 8), enquanto que a 8,98 ppm é observado o próton aromático próximo ao nitrogênio (próton 15), que devido à proximidade do nitrogênio é o próton mais desblindado de todos. Esses deslocamentos químicos serão utilizados para caracterizar mais adiante alguns dos outros materiais sintetizados nesse trabalho.

4.2.2 Copolímeros PF e PFF

As estruturas químicas do homopolímero PF e do copolímero PFF foram comprovadas através dos deslocamentos químicos apresentados pelos espectros de RMN ¹H. A identificação desses deslocamentos químicos foram também baseados em trabalhos encontrados na literatura [52,65–69].

O espectro de RMN ¹H do PF é apresentado na Figura 40, através dele podemos identificar e confirmar a estrutura proposta.

Figura 40. Espectro de RMN ¹H (300 MHz) do homopolímero PF.

Os valores dos deslocamentos químicos relacionados com os seus respectivos prótons são apresentados na Tabela 6. Temos para essa estrutura os prótons aromáticos menos blindados com deslocamentos entre 7,68 a 7,84 ppm e os prótons mais blindados pertencentes aos hidrogênios alifáticos entre 2,15 e 0,8 ppm, o deslocamento em 7,25 ppm é do CHCl_3 .

Tabela 6. Identificação dos deslocamentos químicos

Deslocamento químico	Prótons
7,85 – 7,83	9 e 13
7,68	6,8,10 e 12
2,12	14 e 22
1,14 – 1,69	24-28 e 16-20
0,82	15, 21, 23 e 28

Os espectro de RMN ^1H do PFF (Figura 41) apresentam os mesmos deslocamentos químicos apresentados pelo homopolímero PF, com pequenas variações nas intensidades, o que pode ser explicado pela adição do anel fenileno.

Figura 41. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PF.

4.2.3 Copolímero PFN10

A estrutura do copolímero analisado por RMN ^1H está representada na Figura 42.

Figura 42. Estrutura do PFN10 utilizada para análise de RMN ^1H .

O espectro de RMN ^1H do PFN10 (Figura 43) foi separado em duas regiões para melhor atribuição dos picos.

Figura 43. Espectro de RMN ^1H (200MHz) do PFN10.

A região 1 (Figura 44) apresenta as absorções dos prótons referentes aos hidrogênios alifáticos, sendo a região de prótons mais blindados. A região de deslocamento químico entre 0,90 – 0,77 ppm é referente aos hidrogênios das terminações das cadeias laterais, CH_3 (prótons 58, 65 e 72), a região entre 1,72 – 1,09 ppm se refere aos grupos CH_2 (prótons 52 a 57; 59 a 64; 66 a 71), a região entre 2,09 – 1,82 ppm aos prótons 14 e 15 e a região entre 4,12 – 4,01 ppm aos prótons de CH_2 vizinho ao oxigênio da quinolina (próton 45)[70].

Figura 44. Espectro de RMN ^1H (Região 1).

A Região 2 (Figura 45) apresenta sinais nos deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos, os prótons menos blindados. Na região entre os deslocamentos químicos 8,39 – 7,25 ppm aparecem as absorções dos prótons ligados aos anéis benzênicos, e o pico a 9,02 ppm, corresponde ao próton aromático vizinho ao nitrogênio da quinolina (próton 36), que devido à proximidade do nitrogênio é o próton mais desblindado de todos.

Figura 45. Espectro de RMN ^1H (Região 2).

As atribuições descritas foram realizadas com o auxílio de simulação de espectro, utilizando o programa ACDLABS 10.0. Para a simulação do espectro foi utilizada a estrutura química mostrada na Figura 42.

A Figura 46 mostra o espectro simulado pelo programa ACDLabs/ChemSkitch.

A identificação dos picos foi feita pela comparação entre o espectro RMN ^1H obtido e o espectro gerado pelo programa. Através desta simulação, cada sinal correspondente ao próton da estrutura considerada (Figura 42) foi localizada no espectro e estão organizados na Tabela 7.

Figura 46. Espectro de RMN ^1H simulado

Tabela 7. Identificação dos picos nos deslocamentos químicos indicados do espectro RMN ^1H do copolímero PFN10.

Região	Prótons	Deslocamentos químicos simulados	Deslocamentos químicos observados
1	58, 72, 65	0,82 – 0,91	0,77 – 0,90
	52 – 57	1,15 – 1,56	1,09 – 1,72
	59 – 64		
	66 – 71		
	14, 15	1,80 – 2,09	1,82 – 2,09
	45	4,03 – 4,09	4,01 – 4,12
2	Anéis aromáticos	7,03 – 8,05	7,25 – 8,39
	36	8,72	9,02

4.2.4 Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2

As análises realizadas para o copolímero PFN10 auxiliaram na caracterização das estruturas dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2, facilitando as identificações dos deslocamentos químicos apresentados.

A Figura 47 apresenta o espectro de RMN ^1H bem como a estrutura de copolímero alternado PFQ. Assim como para o PFN10 foi possível observar picos a 9,02 ppm referente ao próton aromático vizinho ao nitrogênio da quinolina (próton 2), sendo portanto o próton mais desblindado, em 4,1 ppm tem-se os prótons de CH_2 , vizinho ao oxigênio novamente presentes na unidade da quinolina (próton 25),

Na região entre os deslocamento químico de 8,3 e 7,38 ppm aparecem as absorções dos prótons ligados aos anéis benzênicos presentes tanto nas unidades de quinolina quanto nas unidades fluoreno.

O pico a 2,12 ppm é atribuído aos prótons metilênicos (prótons 33 e 41) presentes apenas na unidade fluoreno e na faixa de deslocamento químico entre 0,8 a 2,08 ppm estão absorções de prótons mais blindados ligados aos carbonos alifáticos presentes tanto na quinolina quanto no fluoreno (26 a 31, 34 a 39 e 42 a 47).

Figura 47. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFQ.

A Figura 48 apresenta o espectro de RMN ^1H do copolímero PFFQ-S1, esse espectro possui praticamente absorções nas mesmas regiões observadas para o PFQ, com pequenas diferenças apenas na região dos prótons aromáticos entre 8,3 e 7,38 ppm, essa diferença pode ser explicada pelo aumento na quantidade de hidrogênios aromáticos na estrutura.

Figura 48. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFFQ-S1

O espectro de RMN ^1H do copolímero PFQ-S2 é apresentado na Figura 49, os mesmos deslocamentos químicos característicos apresentados para os copolímeros PFN10 e PFFQ-S1 como picos em 9,02 ppm, 4,1 ppm e 2,12 ppm aparecendo novamente para o PFQ-S2 confirmando a inserção das unidades quinolinas nessa estrutura.

A maioria dos espectros de RMN ^1H dos copolímeros sintetizados que continham como material de partida grupos fluoreno e grupos quinolinas possuíam basicamente o mesmo perfil com praticamente as mesmas regiões dos deslocamentos químicos com já era de se esperar e que de certa forma ajudou a confirmar as estruturas químicas propostas inicialmente.

Figura 49. Espectro de RMN ^1H (300 MHz) do homopolímero PFQ-S2

4.3 Espectroscopia no infravermelho

4.3.1 Polímeros PF e PFF

A Figura 50 apresenta o espectro de infravermelho do homopolímero PF e do copolímero PFF, ambos apresentam praticamente as mesmas bandas vibracionais. As bandas a 2925 cm^{-1} representam as ligações C – H dos grupos CH_2 e CH_3 alifáticos.

A região entre 1750 e 500 cm^{-1} é apresentada na Figura 51. É possível notar que os dois polímeros PF e PFF apresentam praticamente as mesmas bandas vibracionais características, em 1459 , 1249 , 1112 , 855 e 811 cm^{-1} , [69]. A banda a 1459 cm^{-1} corresponde às deformações vibracionais da ligação C=C.

Figura 50. Espectros de infravermelho do PF e do PFF.

Figura 51. Espectros de infravermelho do PF e do PFF entre as bandas 1750 e 500 cm^{-1} .

No intervalo entre 1750 e 500 cm^{-1} não foi possível observar bandas que pudessem caracterizar os grupos halogenados ou borônicos, pertencentes aos materiais de partida, cujas absorções correspondentes às ligações X-Br apareceriam entre 500 e 600 cm^{-1} e à ligação B-O, entre 1330 e 1350 cm^{-1} , o que é positivo, pois demonstra que o processo de síntese eliminou esses grupos das terminações das cadeias.

4.3.2 Copolímero PFN10

A Figura 52 mostra o espectro de infravermelho do copolímero PFN10, é possível observar que a região entre 3250 e 2250 cm^{-1} , apresenta o mesmo perfil e os mesmo picos de absorção apresentados pelos PF e PFF como em 2925 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} atribuída à ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 e a banda em 3025 cm^{-1} atribuída à ligação C-H nos anéis aromáticos, como era de se esperar.

Figura 52 – Espectro de infravermelho do copolímero PFN10.

Para facilitar a análise do espectro do copolímero PFN10, a exemplo do que já foi realizado para os espectros do PF e do PFF, este é apresentado na região entre 1750 e 600 cm^{-1} (Figura 53)

Figura 53. Espectro de infravermelho do copolímero PFN10 entre as regiões de 1750 e 600 cm^{-1} .

A região mostra absorções similares às observadas nos espectros do PF e do PFF (Figura 51), em 1450, 1108, 840, 817 e 750 cm^{-1} , porém agora com o surgimento de novos picos de absorção, um em 1600 cm^{-1} banda essa de absorção característica das ligações C=N (aromático) e entre 1260 e 1180 cm^{-1} característica de ligações C – O, ambas essas ligações presentes na estrutura das cadeias da unidade quinolina [69].

Observam-se também baixas absorções nas bandas de vibrações entre 1330 e 1350 cm^{-1} , bandas essas características das ligações à ligação B–O, demonstrando que essa reação de copolimerização provavelmente foi incompleta.

4.3.3 Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2

A Figura 54. apresenta os espectros de infravermelho dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2, a região entre 3000 e 2750 cm^{-1} apresenta para ambos os polímeros o mesmo perfil e as mesmas bandas de absorção em 2925 e 2854 cm^{-1} dos polímeros PF e PFF e PFN10.

Figura 54. Espectro de infravermelho dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1, PFQ-S2.

A Figura 55 apresenta o espectro de infravermelho entre as regiões de 1750 a 600 cm^{-1} , novamente a exemplo do copolímero PFN10 é possível observar as bandas de absorção em 1600 cm^{-1} , banda essa característica da ligação C=N e em 1260 cm^{-1} das ligações C – O contidas nas unidades do monômero quinolina. As diferenças entre os copolímeros dessa série estão nas intensidades de absorção dos picos já que eles possuem basicamente os mesmos monômeros como materiais de partida. Como podemos observar o copolímero PFQ possui na região de 1600 cm^{-1} o pico de ligação C=N com intensidade maior do que as dos demais copolímeros, o que era de se esperar visto que esse é um copolímero alternado onde 50% de sua estrutura contém unidades quinolina e já nos outros copolímeros essa concentração de quinolina é sensivelmente reduzida.

Novamente a exemplos dos outros materiais sintetizados não se observa banda de absorção nas regiões de 1330 cm^{-1} e entre 600 e 500 cm^{-1} , demonstrando novamente que se conseguiu eliminar as possíveis terminações das cadeias que podiam conter átomos de boro e bromo.

Figura 55. Espectro de infravermelho do PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 entre 1750 e 600 cm^{-1} .

4.4 Análises de EDX

Análises de EDX foram realizadas a fim de se observar a ausência de certos elementos químicos presentes nos materiais de partida como, bromo, cloro e boro na estrutura final dos polímeros sintetizados.

A Figura 56 apresenta a imagem de EDX do PF onde não é possível observar sinais significativos da presença de grupos bromados ou boronados, indicando que a rota sintética e a purificação foram realizadas com sucesso, já que a presença desses grupos na estrutura do polímero pode influenciar diretamente as propriedades elétricas atuando como armadilhas de elétrons.

Figura 56. Imagem de EDX do PF.

A Figura 57 apresenta as imagens de EDX do PFF1 (a) e do PFF2 (b). Para o PFF1 observa-se claramente a presença de grupos bromados, indicando que a rota sintética não foi satisfatória como já foram observados pela baixa massa molar obtida para esse polímero, já para o PFF2 esses sinais de grupos bromados não estão presentes, indicando uma melhoria no processo de síntese que também foi confirmado com o aumento da massa molar obtida.

Figura 57. Imagem de EDX: a) PFF1; b)PFF2

A imagem de EDX para o PFN10 esta apresentada na Figura 58, através dela podemos observar a presença do oxigênio, presente na estrutura da quinolina e pequenas concentrações de grupos bromados, sugerindo ainda alguns problemas na sua síntese tendo a exemplo do PFF1 baixa massa molar, em ambas a síntese foi utilizado como material de partida o 1,4 fenileno diborônico.

Figura 58. Imagem de EDX do PFN10.

As sínteses da série PFQ, tiveram como proposta a eliminação ou a substituição do reagente 1,4 fenileno diboronico e as imagens de EDX desses polímeros estão apresentados na Figura 59. Através dela podemos observar novamente sinais referentes ao oxigênio, presente na quinolina e uma redução significativa na presença de grupos halogenados, chegando a valores menores que 1% de concentração como pode ser observado na Tabela 8 que onde é apresentada a quantificação dos elementos químicos presentes nas estruturas dos polímeros.

Figura 59. Imagem de EDX: a) PFFQ; b)PFFQ-S1; c)PFQ-S2

Tabela 8. Quantificação dos elementos químicos na estrutura dos polimeros

Copolímero	C(%)	N(%)	O (%)	Br (%)	Cl(%)	B(%)
PF	96,88	0,00	2,24	0,88	0,00	0,00
PFF1	83,20	0,00	0,00	16,80	0,00	0,00
PFF2	98,88	0,00	0,00	1,12	0,00	0,00
PFN10	86,21	5,90	3,11	4,78	0,00	0,00
PFQ	80,69	13,07	5,38	0,86	0,00	0,00
PFFQ-s1	73,34	18,90	6,95	0,55	0,00	0,00
PFQ-S2	79,5	13,79	3,87	0,69	0,00	0,00

Através das imagens de EDX juntamente com a quantificação dos elementos químicos presentes nas estruturas dos polímeros sintetizados foi possível notar que polímeros que continham como reagente de partida o 1,4 fenileno diborônico apresentaram maiores concentração de grupos bromados assim como menores massas molares, indicando que esse material de alguma forma acabou não reagindo completamente com os outros reagentes de partida contendo grupos halogenados como sugere a síntese de acoplamento de Suzuki, quando houve a retirada ou a substituição desse material foi possível comprovar a ausência ou a baixíssima presença de grupos halogenados sinalizando mais uma vez que nesse novo processo de síntese e purificação conseguiu-se obter um maior rendimento na reação aliado a eliminação de grupos borônicos e halogenados das terminações das cadeias.

4.5 Caracterizações térmicas – TG/DTG e DSC

Os materiais sintetizados neste trabalho apresentaram boa estabilidade térmica com início de degradação considerando 5 % de perda inicial de massa para todos, acima de 240 °C [71]

As análises de TG foram realizadas na faixa de temperatura de 40 °C a 800 °C, e as curvas de DSC apresentadas são características do segundo ciclo de aquecimento.

4.5.1 Polímeros PF e PFF

A Figura 60 mostra a curva termogravimétrica (TG) e a sua respectiva derivada (DTG) para o homopolímero PF, através delas podemos observar que para o PF o início de degradação (T_{onset}) ocorreu em aproximadamente 250 °C e com o auxílio da sua derivada a DTG podemos observar que essa degradação ocorre em apenas uma etapa e com a taxa máxima de degradação em 426 °C, ou seja, temperatura onde a degradação ocorre mais rapidamente e em 497 °C temos, portanto o final da degradação (T_{offset}).

Figura 60. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) do PF.

Para o copolímero PFF podemos observar pelas curvas TG e DTG (Figura 61) que a inserção de unidades de fenileno na estrutura leva a um pequeno aumento na temperatura de degradação inicial que ocorreu por volta de 275 °C. A degradação desse copolímero ocorre basicamente em duas etapas como pode ser observado pelos dois patamares de taxas máximas de degradação, um em 376 °C e outro em 425 °C, esses dois patamares pode ser explicado pela estrutura proposta, que nesse caso produziu um copolímero alternado em sua estrutura unidade fluoreno e unidade de fenileno, e em 486,0 °C a degradação se dá por completa.

Figura 61. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFF.

A Figura 62 apresenta a curva de calorimetria diferencial exploratória do PF e do PFF2 através dessa curva é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), de 103 °C para o PF e 83 °C para o PFF2. O aumento de cerca de 20 °C nessa temperatura pode ser explicado pelo aumento da conjugação de unidade fluoreno na estrutura final dos polímeros já que ambos possuem praticamente o mesmo valor de massa molar.

Figura 62. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PF e do PFF.

4.5.2 Copolímero PFN10

O PFN10 apresentou uma degradação inicial por volta de 336 °C, (Figura 63.), cerca de 80 °C a mais que o PF e 60 °C a mais que o PFF2, demonstrando que a incorporação de unidades quinolina na estrutura final do polímero que no caso do PFN10 foi de 80 % aumentou a estabilidade térmica desse material, sendo responsável também pela presença de apenas a uma etapa de degradação com pico máximo em 394,1 °C, sendo esse um patamar intermediário entre o PFF2 e o PF.

Figura 63. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFN10.

A Figura 64 apresenta a curva DSC do PFN10, com a T_g a aproximadamente 28 °C, essa temperatura foi obtida através do ponto médio onde ocorre a mudança na tendência das linhas de base, nesse caso a adição de unidades quinolina fez com que a T_g fosse sensivelmente reduzida em relação às do PF e PFF2.

Figura 64. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PFN10

4.5.3 Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2

A Figura 65 apresenta as curvas TG de DTG para o PFQ, através dela, podemos observar que o copolímero alternado PFQ apresenta início de degradação térmica em 280 °C, a exemplo do PFN10 temos um aumento na temperatura de degradação inicial quando comparado com o homopolímero PF, indicando novamente que a inserção de unidades quinolinas atou de forma aumentar a estabilidade térmica. A degradação do PFQ ocorre em duas etapas distintas com taxas máximas de decomposição em aproximadamente 380 °C e em 430 °C.

Figura 65. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFQ.

Comparando as curvas de DTG do PFF, PF, PFN10 e PFQ pode-se observar para todas as curvas com exceção das do PFN10 existe a presença de um pico de degradação máxima por volta dos 425 °C podendo então esse pico representar a degradação de unidades fluoreno na estrutura. Outro pico que pode-se caracterizar é o de degradação máxima por volta de 380 °C que aparece apenas nos materiais com a presença de unidades quinolinas.

As curvas de TG e DTG do copolímero PFFQ-S1 estão apresentadas na Figura 66, através dela podemos observar o início de degradação ocorrendo em 267,7 °C observa-se também a exemplo dos que ocorreu para o PFQ que a degradação ocorre em duas etapas em distintas e em regiões similares porem com diferença no perfil dos picos. A diminuição do pico na região de 376 °C se justifica pela diminuição de unidades quinolinas na estrutura final desse copolímero fazendo com que houvesse consequentemente um aumento de unidades fluoreno levando assim a um aumento no pico na região de 425 °C.

Figura 66. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFFQ-S1.

A Figura 67 apresenta as curvas TG e DTG do copolímero PFQ-S2, onde é possível observar o início da degradação térmica ocorrendo em 297,6 °C. Novamente a inserção de unidades quinolina nessa estrutura levou a um aumento de cerca de 50 °C na temperatura de início de degradação quando comparado ao PF. A degradação do PFQ-S2 ocorre em apenas uma etapa com temperatura de degradação máxima em 430 °C, temperatura essa representada principalmente pelas unidades fluoreno na estrutura, nota-se que as curvas desse material apresentam um perfil muito parecido com o perfil apresentado para o homopolímero

PF, já que praticamente 75 % da estrutura final desse material são representadas por unidade fluoreno, diferenciando-se apenas na temperatura de início de degradação térmica.

Figura 67. Curva termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivativa (DTG) do PFQ-S2.

A Figura 68 apresenta as curvas de DSC dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFFQ-S2, através dela, pode se obter as temperaturas de transição vítrea (T_g), desses materiais, para os copolímeros PFQ e PFFQ-S1 essa temperatura variou aproximadamente 11 °C, variando de 41 °C para o PFQ para 52 °C para o PFFQ-S1, já para o PFQ essa temperatura tem um aumento significativo, ficando em 76 °C, o que pode ser explicado pelo aumento da conjugação de unidade fluoreno na estrutura final do copolímero, já que em polímeros onde temos uma maior concentração de quinolina essa temperatura foi sempre reduzida.

Figura 68. Curva de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.

A Tabela 9 apresenta de forma resumida as principais propriedades térmicas obtidas através das curvas de TG/DTG e DSC, através dela observa-se que os polímeros que apresentam em sua estrutura a predominância de certas unidades como é o caso de unidades quinolinas para o PFN10 e fluoreno para os copolímeros PF e PFQ-S2 observasse claramente a degradação ocorrendo em apenas uma etapa, e para os polímeros onde há certo balanceamento de proporções como o PFF, PFQ, PFFQ-S1 apresenta, claramente duas etapas de degradação.

A inserção de unidades quinolina atuou de forma a aumenta a temperatura de início de degradação térmica, deixando os materiais que as contem termicamente mais estáveis, entretanto com o aumento de unidades fluoreno na estrutura notasse um aumento nas temperaturas de transição vítreas, variando de 28 °C para o PFN10 onde se tem apenas 10% de fluoreno na estrutura para 103 °C para o homopolímero PF.

Tabela 9. Quadro de resumo das propriedades térmicas.

Material	T _{onset} (°C)	T _{offset} (°C)	T _{degradação máxima} (°C)	T _g (°C)
PF	250,0	469,9	426,5	103
PFF2	275,6	486,0	376,0 425,3	83
PFN10	336,4	492,1	394,1	28
PFQ	280,0	453,9	379,1 429,5	41
PFFQ-S1	267,7	456,0	376,1 426,8	52
PFQ-S2	297,6	456,1	430,0	76

4.6 Caracterizações ópticas

Todos os espectros de absorção e emissão desta seção foram obtidos com os materiais dissolvidos em clorofórmio.

Os *gaps* ópticos dos materiais sintetizados foram obtidos através dos espectros de absorção, traçando-se retas tangentes às curvas nos pontos de maior inclinação e da linha base e tomando-se o ponto de intersecção dessas retas pode ser obtido o comprimento de onda ou a energia associada, $E = \frac{hc}{\lambda}$.

4.6.1 Monômero 5,7-dibromo-oxioctil-quinolina

O monômero 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina apresenta larga banda de absorção na região do ultravioleta com picos máximos em 305 nm e 245 nm (Figura 69). Essa caracterização foi realizada com o monômero em diversas concentrações e a única modificação causada por essas diferentes concentrações foi à intensidade dos picos de absorção. A intensidade aumenta linearmente com o aumento da concentração, tanto para o pico máximo de 305 quanto para 245 nm como pode ser observado no gráfico inserido na Figura 69 para o pico de 305 nm.

Figura 69. Espectro de absorção do 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina variando a concentração.

O comprimento de onda associado ao gap ótico é de aproximadamente 351 nm sendo assim o *gap* ótico do monômero é de 3,53 eV.

Excitando o monômero 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina no comprimento de onda de menor energia (305 nm), comprimento esse observado pelo espectro de absorção, obteve-se o espectro de fotoluminescência apresentado na Figura 70. Nele pode-se observar que o material apresenta uma larga banda de emissão em praticamente toda a região visível do espectro eletromagnético, com pico de intensidade máxima em 406 nm. As análises foram realizadas nas mesmas concentrações utilizadas para a obtenção do espectro de absorção, e, novamente, a única modificação foi na intensidade de emissão. A intensidade do pico máximo de emissão varia linearmente com a concentração como pode ser observado no gráfico da Figura 70.

Figura 70. Espectro de fotoluminescência do 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina excitados em 305 nm

Excitando o monômero no comprimento de onda de maior energia (245 nm), comprimento esse observado pelo espectro de absorção, obteve-se o espectro apresentado na Figura 71. Pode-se observar que o monômero continua com emissão em 406 nm, porém as suas intensidades foram sensivelmente reduzidas, já indicando que a transição eletrônica entre $\pi - \pi^*$ das unidades cromóforas desse material ocorre para comprimentos de onda de menores energias (305 nm).

Novamente foi observada uma variação linear da intensidade com a variação da concentração.

Figura 71. Espectro de fotoluminescência 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina em excitado em 245 m.

4.6.2 Poli[(1,4 fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)] – (PQ)

A Poli[(1,4 fenileno-5,7-(8-oxioctil-quinolina)] apresentou o mesmo perfil de curva de absorção do seu monômero 5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina como pode ser observado na Figura 72. A PQ apresenta larga banda de absorção na região do ultravioleta com pico máximo em 320 nm, deslocado de cerca de 20 nm em relação ao pico máximo (305 nm) encontrado para o monômero precursor (Figura 69), é possível observar também o pico em 245 nm. Através do gráfico inserido na Figura 72 observamos uma relação linear entre a intensidade de absorção e a concentração para o pico de 320 nm.

O *gap* óptico do PQ associado ao comprimento de onda de aproximadamente 363 nm é de 3,41 eV, havendo, portanto, uma pequena redução quando comparado ao do seu monômero quinolina como consequência de uma maior interação entre os orbitais gerados pelas ligações π conjugadas

Figura 72. Espectro de absorção do PQ, variando a concentração.

Excitando PQ no comprimento de onda de sua máxima absorção, 320 nm, obteve-se o espectro de fotoluminescência apresentado na Figura 73, onde se pode observar uma larga banda de emissão em todo espectro visível, com pico máximo de emissão em 415 nm, deslocado 10 nm para maiores comprimentos de onda em relação ao seu monômero. As soluções contendo PQ na faixa de concentração entre 4×10^{-6} M e 8×10^{-5} M apresentaram resposta linear de intensidade de emissão.

Figura 73. Espectro de fotoluminescência do PQ excitado em 320 nm.

Excitando a PQ no comprimento de onda de 245 nm obteve-se o mesmo espectro de emissão, porém com as intensidades sensivelmente reduzidas como já havia ocorrido para o seu monômero 5,7 dibromo-oxioctil-quinolina, nesse caso esse comprimento de onda 245 nm excita apenas os anéis aromáticos não pertencentes aos grupos cromóforos estes que por sua vez respondem a excitação no comprimento de onda de 320 nm.

4.6.3 PF e PFF

As Figura 74 e Figura 75, apresentam respectivamente os espectros de absorção do copolímero alternado PFF e do homopolímero PF, ambos os espectros apresentam praticamente a mesma faixa de absorção na região do ultravioleta entre 300 e 400 nm. Em ambos os espectros existe uma relação linear entre a intensidade de absorção e a concentração

Figura 74. Espectro de absorção do PFF, variando a concentração.

Para o PFF foi observado um pico máximo de absorção em 355 nm e um *gap* óptico ($\lambda = 400$ nm) de 3,10 eV. Para o PF, esse pico máximo de absorção das unidades cromóforas ficou deslocado para maiores comprimentos de onda em cerca de 30 nm em relação ao PFF ficando em 387 nm, tendo um *gap* óptico ($\lambda = 425$ nm) de 2,92 eV. Esse deslocamento do pico máximo de absorção para maiores

comprimentos de onda e a consequente diminuição do *gap* óptico, pode ser correlacionados com a conformação das cadeias poliméricas, para o PFF, onde há a alternância de grupos fenileno deixa a estrutura das cadeias menos planares, levando assim a *bandgaps* maiores [67], para o PF além da ausência dessas unidades de fenilenos, deixando assim as cadeias mais planares temos também já que é um homopolímero o aumento das conjugações das unidades cromóforas de fluoreno.

Figura 75. Espectro de absorção do PF, variando a concentração.

A Figura 76 apresenta o espectro de fotoluminescência de soluções de PF e PFF, excitados nos comprimentos de onda de máxima absorção característicos de cada um, 355 nm para o PF e 387 nm para o PFF para a mesma concentração de $2,5 \times 10^{-6}$.

Figura 76. Espectro de fotoluminescência do PFF e PF excitado em 355 e 387 nm respectivamente.

Através desses espectros (Figura 76) pode-se observar que os polímeros possuem larga banda de emissão entre 400 e 500nm, com picos máximos de emissão em 407 e 425 para o PFF e 417 e 440 nm para o PF. Observa-se que apesar dos espectros serem muito semelhantes a exemplo dos espectros de absorção há novamente um deslocamento dos máximos de emissão. O PF absorve em menores energias, possui um menor *gap* óptico, era de se esperar que emitisse também em menores energias

4.6.4 Copolímero PFN10

Para o espectro de absorção do copolímero PFN10 (Figura 77.) observa-se uma larga banda de absorção na região do ultravioleta com picos máximos em 330 nm característicos das unidades cromófora do fluoreno presentes na estrutura, e em 263 e 242 nm. Os espectros obedecem a uma relação linear entre a intensidade de absorção e a concentração. Em comparação com os polímeros PF e PFF observa-se um alargamento entre as regiões de absorção de 330 nm e 263 nm que pode ser

atribuída às unidades quinolinas incorporadas na cadeia desse copolímero. O *gap* óptico do PFN10 ($\lambda = 379 \text{ nm}$) é de aproximadamente 3,29 eV, sendo esse um valor intermediário entre o PQ e o PFF, esse resultado é interessante pois na estrutura do PFF10 tem-se apenas 10 % de unidade fluoreno e mesmo assim obteve-se para o *gap* óptico, 0,2 eV a mais que uma estrutura do PFF com 50% de fluoreno e 0,4 eV a mais que na estrutura do homopolímero PF.

Figura 77. Espectro de absorção do PFN10, variando a concentração.

Excitando-se o PFN10 no pico máximo de absorção de 330 nm obteve-se o espectro de fotoluminescência apresentado na Figura 78, esse espectro é bem semelhante ao observado para o copolímero PQ (Figura 73), porém com intensidades superiores quando comparados os polímero nas mesmas concentrações essa aumento pode ser explicado pela incorporação de 10 % de unidade fluorenos na estrutura já que essa unidade é a principal responsável pela emissão do PFN10. Observa-se apenas um pico máximo de emissão em aproximadamente 418 nm, quando comparados aos espectros do PF e PFF notamos também um alargamento na região de emissão. Para outros comprimentos de onda de excitação como 263 e 242, obtiveram-se novamente espectros com o mesmo perfil, porém com intensidades reduzidas.

Figura 78. Espectro de fotoluminescência do PFN10 excitado em 330 nm

4.6.5 Copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2

A Figura 79 apresenta os espectros de absorção dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 através dela podem se observar que todos esses copolímeros apresentam uma larga banda de absorção na região do ultravioleta e com perfis bem semelhantes e os mesmos picos de máxima absorção na região de 250 nm, região de absorção de anéis aromáticos, não pertencentes aos grupos cromóforos, diferindo se apenas com deslocamentos dos picos de máxima absorção nas regiões de comprimentos de onda maiores, para o PFQ esse pico aparece em 330 nm, para o PFFQ-S1 em 350 nm e para o PFQ-S2 em 368 nm. Esses picos de máxima absorção são característicos das unidades fluorenos sendo observados no PF e PFF, porém com a inserção de unidade quinolinas na estrutura mesmo em baixas concentrações é possível notar um alargamento na região de absorção, a exemplo do observado para o PFN10.

Para o PFQ com estrutura que alterna unidades fluoreno e quinolina (1:1) tem-se um band gap ($\lambda = 385\text{nm}$) de 3,22 eV, para o PFFQ-S1 que alterna unidades

fluoreno, quinolina e fenileno (1,0:0,6:0,4) ($\lambda = 395$ nm) 3,14 eV e para o PFQ-S2 que alterna novamente apenas unidades fluoreno e quinolina e porém com uma concentração maior de unidades fluoreno, (1:0,4) ($\lambda = 413$ nm) 3,00 eV. Nota-se que com o aumento de conjugação de unidades fluorenos há o deslocamento dos picos de máxima absorção para comprimentos de onda maiores levando a uma diminuição de *gaps* ópticos como já observado para o PF, PFF e PFN10. Entretanto Comparando o PFQ-S2 e o PF nota-se uma diferença de apenas 0,08 eV entre os dois, indicando que a inserção de unidades quinolinas na estrutura dos fluorenos também auxilia de forma a diminuir o *gap* óptico além de aumentar a região de absorção do material que as contem.

Figura 79. Espectros de absorção dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.

A Figura 80 apresenta os espectros de fotoluminescência dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 excitados nos seus picos de máxima absorção, sendo eles 330 nm, 350 nm e 368 nm, respectivamente. Em ambos os espectros observam largas bandas de emissão pela região visível do espectro eletromagnético e nota-se claramente a diferença entre o espectro do PFQ e os espectros do PFQ-S2 e PFFQ-S1, o que pode ser justificado pela concentração de unidade fluoreno nas estruturas.

Para o PFQ há apenas um pico máxima emissão em 425, já para o PFQ-S2 e o PFFQ-S1 observa-se praticamente o mesmo perfil de curva sendo a única diferença o deslocamento de cerca de 10 nm entre os seus picos máximos. Em ambos os espectros é possível observar um pico de maior intensidade de emissão em 405 nm para o PFFQ-S1 e em 415 nm para o PFQ-S2 seguindo por outro pico de menor intensidade deslocado, cerca de 20 nm para maiores comprimentos.

Nota-se que da mesma forma que para o PF e o PFF o aumento da conjugação de unidades fluoreno na cadeia leva a um deslocamento dos máximos de emissão para comprimentos de onda maiores. Já para o PFQ que tem em sua estrutura a alternância de unidades fluoreno e quinolina na mesma proporção notasse a exemplo do que ocorreu para o PFN10 que o aumento de conjugação de unidades quinolina da cadeia do polímero leva a um alargamento na região de emissão e com apenas um pico máximo.

Figura 80. Espectros de emissão dos copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2.

Foram obtidos espectros de absorção e emissão de cada um desses materiais em diferentes concentrações, onde sempre existiu a relação linear entre as intensidades de absorção ou emissão com a concentração e esses espectros estão apresentados no anexo C.

A Tabela 10 apresenta de forma resumida todos os dados obtidos através das caracterizações ópticas apresentadas.

Tabela 10. Quadro de resumo das propriedades ópticas.

Material	Abs (nm)	λ (nm)	<i>gap óptico</i> (ev)	PL (nm)
5,7-dibromo-8-oxioctila-quinolina	245 305	351	3,53	406
PQ	245 320	363	3,41	415
PF	386	425	2,92	417 440
PFF1 e PFF2	355	400	3,10	407 425
PFN10	243 263 330	379	3,29	418
PFQ	250 330	385	3,22	425
PFFQ-S1	250 350	395	3,14	407 425
PFQ-S2	250 368	413	3,00	415 435

4.6.6 Rendimento Quântico

O rendimento quântico foi calculado comparando os resultados de emissão de uma substância com rendimento quântico conhecido. No caso, foi utilizado o sulfato de quinina ((C₂₀H₂₄N₂O₂)₂.H₂SO₄.2H₂O). É conhecido que o rendimento quântico do sulfato de quinina é de 0,546, valor esse determinado em soluções de concentrações menores do que 10⁻⁴ mol/L em solução de HCl - 1,0 N, excitado a 365 nm a 25°C [72].

Através da Equação 1, relaciona-se as propriedades de rendimentos quânticos, respostas emissivas e índice de refração de duas substâncias, o que permite a determinação do rendimento quântico de uma substância desconhecida.

$$Q_x = Q_r * \left(\frac{D_x}{D_r}\right) * \left(\frac{n_x}{n_r}\right)^2$$

Equação 1. Formula para o cálculo de rendimento quântico.

Onde, Q é rendimento quântico, D é a resposta do equipamento que no caso é a área dos gráficos de emissão dividida pelas respectivas concentrações e n é o índice de refração do solvente utilizado ($n_r=1,352$ e $n_x=1,446$). Os sub-índices r e x estão representando dados da referência e da amostra. A Figura 81. mostra os espectros de emissão do sulfato de quinina para uma concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ mol/l excitado em 365 nm bem como a área sob a curva.

Figura 81. Espectro de fluorescência do sulfato de quinina na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$.

A Figura 82, Figura 83 e Figura 84 apresentam os espectros de PL dos polímeros sintetizados bem com as suas respectivas concentrações e áreas utilizados para os cálculos de rendimento quântico de fotoluminescência. Todos os polímeros foram excitados em seus respectivos comprimento de máxima absorção.

Figura 82. Espectro de PL da PQ e do PFN10 na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ mol/L.

Figura 83. Espectro de PL do PFF1, PFF2 e PF na concentração de $2,4 \times 10^{-6}$ mol/l

Figura 84. Espectro de PL do PFQ na concentração de $7,5 \times 10^{-6}$ mol/l, do PFFQ-S1 na concentração de $8,0 \times 10^{-6}$ mol/l e do PFFQ-S2 na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$..

Através da Tabela 11, observa-se os valores de rendimento quânticos calculados utilizando a Equação 1, nela observa-se que a PQ possui o menor rendimento quântico de todos os polímeros sintetizados cerca de 30% como era de se esperar já que não é um material emissor e sim um transportador e injetor de elétrons.

O homopolímero PF, seguido do PFQ-S2 foram os que obtiveram os maiores rendimentos quânticos de PL 82% e 80% respectivamente indicando que o aumento da conjugação de unidades fluoreno na estrutura pode levar a um aumento desse rendimento quando comparados com o PFN10 50% e o PFQ 62%.

Mais uma vez foi possível observar uma grande diferença nas propriedades do PFF1 e do PFF2 que possuem a mesma estrutura final, confirmando mais uma vez que a troca dos reagentes de partida, em especial o 1,4 fenileno diboronico foi o principal fator para que houvesse uma melhora significativa nos rendimentos quânticos desses materiais de 41% do PFF1 para 76% para o PFF2.

Tabela 11. Quadro de resumo dos rendimentos quânticos obtidos utilizando como referência o sulfato de quinina.

Material	D_x	Q_x
PQ	$8,88 \cdot 10^8$	29,73 %
PF	$2,45 \cdot 10^9$	81,92%
PFF1	$1,22 \cdot 10^9$	40,85%
PFF2	$2,29 \cdot 10^9$	76,64%
PFN10	$1,50 \cdot 10^9$	50,19%
PFQ	$1,87 \cdot 10^9$	62,54%
PFFQ-S1	$2,08 \cdot 10^9$	69,64%
PFQ-S2	$2,39 \cdot 10^9$	80,04%

4.7 Deposição de filme monocamada (Langmuir e Langmuir – Blodgett)

Com o intuito de verificar a possibilidade de formação de filmes Langmuir Blodgett e as suas respectivas propriedades ópticas, o copolímero PFN10 foi depositado sobre vidro para análises de absorção e fotoluminescência e mica para as análises de AFM a partir de monocamada formada sobre superfície aquosa. De acordo com as interessantes propriedades observadas pretende-se expandir esse estudo para os outros polímeros aqui sintetizados.

4.7.1 Espalhamento do PFN10 na interface ar – água (Filmes de Langmuir)

Para o copolímero PFN10 foram utilizadas duas formas de deposição distintas, uma com o auxílio do ácido esteárico e a outra sem o ácido esteárico.

As isotermas de pressão superficial ($\pi - A$) para o PFN10 com a adição de ácido esteárico em diversas concentrações (a) e sem a adição (b) são apresentadas na Figura 85. Pode-se observar que em ambos os casos há a formação de filmes de Langmuir, já que é possível notar o aumento na pressão superficial com variação da área ocupada por molécula, que para o caso do PFN10 sem a adição do ácido chegou a 60 mN/m. Em ambas as curvas é possível observar duas regiões de inflexão sendo uma delas a de mudança na orientação molecular na interface ar – água durante a compressão, para o PFN10 com a adição de ácido esteárico essa primeira região de inflexão fica entre 35 Å² e 40 Å² e a segunda entre 38 Å² e 27 Å², variando de acordo com a concentração polimérica da solução utilizada e para as amostra sem a adição do ácido essas regiões aparecem em 38 Å² e 24 Å².

Figura 85. Isotermas de pressão superficial ($\pi - A$) para o PFN10 com a adição de ácido esteárico (a) e sem a adição (b)

A Figura 86 apresenta uma isoterma de pressão superficial para o PFN10 em dois ciclos de compressão e descompressão. Através dessas curvas pode se observar uma significativa histerese, o que indica a formação de estados metaestáveis no momento em que as monocamadas estão sendo comprimidas, entretanto é possível observar que em ciclos distintos esse comportamento é similar indicando uma reversibilidade na estrutura do filme polimérico e uma consequente estabilidade quando essas monocamadas são submetidas a ciclos sucessivos de compressão e descompressão

Figura 86. Isothermas de pressão superficial ($\pi - A$) para ciclos de compressão e descompressão para o PFN10 sem adição de ácido esteárico.

4.7.1.1 Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM-IRRAS) em interface PFN10/água

A Figura 87. apresenta o espectro de PM-IRRAS para o copolímero PFN10 sem a adição de ácido esteárico (A) e com a adição (B). Em ambos os espectros é possível observar uma intensa banda negativa na região de 1676 cm^{-1} que caracteriza a ligação O-H presente na subfase água e tende a desaparecer conforme a força compressiva é aplicada. Com o aumento da pressão há o surgimento de novas bandas em 1458 , 1523 e 1562 cm^{-1} devido às vibrações das ligações CH_2 , $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{N}$, respectivamente, a banda em 1346 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação da ligação CH_3 , em 1272 cm^{-1} atribuídas a ligação $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (alquil aril éter) e em 1080 e 1166 cm^{-1} atribuídas as vibrações simétrica $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [73]. Quando comparado com os espectros de FTIR apresentados na seção 4.3.2 as bandas apresentadas pelas monocamadas de Langmuir aparecem deslocadas para maiores energias exceto para a banda em 1562 cm^{-1} .

Figura 87. Espectro de PM-IRRAS para o PFN10 com (A) e sem (B) a adição de ácido esteárico em diferentes tensões superficiais.

Pelos espectros apresentados na Figura 87 não se nota variações significativas em termos de posição das principais bandas vibracionais em diferentes pressões superficiais analisadas, indicando em um primeiro momento que não há variação na orientação dos grupos químicos em relação à interface durante a compressão. Porém, analisando a intensidade de absorção dessas mesmas bandas com a variação das pressões superficiais nota-se um aumento significativo de suas intensidades quando a pressão é aumentada, indicando assim uma re-orientação das cadeias poliméricas durante a compressão. Esse comportamento pode ser explicado pelas interações interfaciais água–PFN10 e o respectivo processo de dobramento das cadeias poliméricas quando submetidas a uma compressão lateral.

As bandas de intensidade negativas em relação a linha de base indicam um alinhamento preferencial perpendicular à superfície da água, enquanto as bandas positivas indicam um alinhamento preferencial paralelo a essa mesma superfície[73]

Seguindo esse raciocínio pode-se supor que após a compressão do filme de PFN10 temos que os hidrogênios ligados a cadeia do copolímero se posicionando perpendicularmente a superfície sugerindo que o anel de quinolina consequentemente também se posicione verticalmente, devido também a interação dos hidrogênios da subfase, como o seu nitrogênio. O espectro de PM-IRRAS também nos indica que os anéis aromáticos não apresentam orientação preferencial enquanto que as ligações éter se orientam preferencialmente paralelamente a superfície da água, como pode ser observado pela banda de absorção positiva em

1272 cm^{-1} , apresentada no espectro de PM-IRRAS (Figura 87). Aumentando a pressão superficial não foi possível notar nenhuma mudança na orientação global das cadeias poliméricas o que nos leva a acreditar que essas cadeias não são capazes de se orientar perpendicularmente à subfase, no entanto sob compressão os anéis aromáticos podem ser lateralmente empacotados formando uma estrutura empilhada como pode ser observado de forma esquemática na Figura 88.

Figura 88. Esboço da orientação do PFN10 sobre a superfície da água.

4.7.2 Filmes de Langmuir-Blodgett

Antes de se efetuar a transferência das monocamadas da interfase líquida para o substrato sólido o filme foi comprimido a uma pressão de 25 mN.m^{-1} e essa pressão foi mantida constante através da movimentação das barreiras móveis. Após 10 minutos de compressão constante, a taxa de variação da área não foi superior a $2 \text{ mm}^2.\text{min}^{-1}$ indicando assim a estabilidade da monocamada. Após esse processo o substrato que já se encontrava mergulhado na superfície da água foi emerso. Para a microscopia de força atômica (AFM) um substrato de mica foi utilizado para a deposição dos filmes, enquanto que um substrato de quartzo foi utilizado para filmes que foram analisados por espectroscopia de fluorescência e absorção no Uv-Vis. A natureza do substrato não ofereceu nenhum problema para a transferência dos filmes.

4.7.2.1 Espectroscopia de infravermelho por reflexão e absorção com polarização modulada (PM-IRRAS) dos filmes LB

Espectros PM-IRRAS de filmes contendo número variado de camadas de PFN10 sem a adição do ácido esteárico foram obtidos (Figura 89). A banda da ligação H-O da água não é observada, demonstrando que o processo de secagem dos filmes foi realizado com sucesso. A banda vibracional correspondente à ligação Ar-O (alquil aril éter), em uma camada, aparece levemente negativa em 1258 cm^{-1} , mas tende a mudar a sua orientação, ficando positiva quando outras camadas vão sendo depositadas. Para 9 camadas as cadeias acabam ficando completamente orientadas paralelamente ao substrato, fato também que pode ser comprovado pela variação do número de onda na região da vibração dessas bandas que vai de 1224 cm^{-1} (1 camada) para 1258 cm^{-1} (9 camadas), sugerindo que as sucessivas deposições provavelmente alteram a orientação relativa das vibrações dipolo

Figura 89. Espectro de PM-IRRAS para os filmes LB do copolímero PFN10.

4.7.2.2 Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de AFM para o substrato de mica pura, contendo uma e nove camadas depositadas são apresentados na Figura 90 (a), (b), (c) respectivamente.

A mica pura Figura 90 (a) utilizada como amostra de referência apresenta uma imagem uniforme e sem interferências significativas, com a deposição das camadas de PFN10, Figura 90 (b) e (c) nota-se visualmente um aumento da rugosidade confirmando a deposição do polímero no substrato, sugerindo também uma regularidade na deposição, isto é, os filmes são relativamente homogêneos.

Figura 90. Imagens de AFM para a mica (a) substrato com uma camada (b) e nove camadas (c).

Analisando o perfil de um seção do filme composto por 9 camadas (Figura 91) pode-se observar a espessura total dessas deposições, chegando a um valor de aproximadamente 0,7 nm por camada.

Figura 91 .Análise do perfil do filme LB do PFN10 com 9 camadas.

4.7.2.3 Espectroscopia de fotoluminescência e absorção no Uv-Vis

Os espectros de absorção (Figura 92) mostram que há um aumento praticamente na intensidade de absorção com o aumento do número de camadas transferidas para o substrato de quartzo e que tendo ou não ácido esteárico os filmes estão absorvendo na mesma região, cujo máximo de absorção é observado a 330 nm. As bandas de absorção apresentam o mesmo perfil e encontram-se nas mesmas regiões.

Figura 92 Espectros de absorção dos filmes Langmuir-Blodgett do PFN10 e sem a adição de ácido esteárico (A) e com a adição (B)

Os espectros de emissão dos filmes contendo ou não ácido esteárico apresentam a mesma banda de emissão entre 380 e 500 nm, com máximo em 410 nm e o aumento de suas intensidades são praticamente linearmente influenciadas pelo número de camadas depositadas (Figura 93).

Figura 93. Espectros de emissão dos filmes Langmuir-Blodgett do PFN10 sem a adição de ácido esteárico (A) e com a adição (B)

A diferença principal que se pode observar entre as duas rotas de deposição utilizadas, já que ambas apresentam os mesmos perfis de curvas (PM-IRRAS, ABS, PL) é que para os filmes depositados sem o auxílio do ácido esteárico e para o mesmo número de camadas quando comparados aos da deposição com o auxílio ácido, há um maior valor intensidade tanto na absorção quanto na emissão, sendo esses valores de intensidades uma função da espessura e da uniformidade dos filmes, isso leva a conclusão que a utilização do ácido esteárico, amplamente utilizado nas deposições de filmes LB, para o polímero PFN10 não teve o efeito esperado, sendo que a sua não utilização propiciou a formação filmes mais emissivos.

Com a finalidade de entender o comportamento das monocamadas foram realizadas medidas de absorção e emissão para o PFN10, depositado via spin coating com espessuras conhecidas e os resultados estão apresentados nas Figura 94 e Figura 95.

Figura 94. Espectros de absorção dos filmes Langmuir-Blodgett sem a adição de ácido esteárico (A) e via spin coating (B).

Através dos espectros apresentados na Figura 94 é possível observar que as monocamadas dos filmes de Langmuir Blodgett apresentam-se na mesma faixa de intensidade de absorção que os filmes depositados via spin coating, que é o método de deposição de filmes finos mais usuais utilizado na tecnologia de construção de P/OLEDs,

A Figura 95 apresenta os espectros de emissão dos filmes de Langmuir Blodgett do PFN10 sem a adição de ácido esteárico e do PFN10 depositado via spin coating. Não há diferenças significativas nos espectros dos filmes obtidos a partir de ambas as técnicas, o máximo de emissão é observado em 410 nm com um ombro em 425 nm.

Essa análise nos sugere que com menores espessuras e com filmes monocamadas e estruturados conseguimos obter tanto valores de absorção quanto emissão, muito próximos aos valores observados para técnicas de deposição mais usualmente empregada, nos direcionado assim a novos caminhos na fabricação de LEDs poliméricos.

Figura 95. Espectros de emissão do PFN10 em filmes Langmuir-Blodgett (A) e via spin coating (B).

4.8 Caracterização dos PLEDs

A Figura 96 mostra o esquema de polarização utilizado para o teste dos dispositivos.

Figura 96 – Esquema de testes elétricos.

4.8.1 PLEDs com o PFF como camada ativa.

Um estudo sobre óxidos transparentes condutivos (TCO) foi auxiliado pelo Dr. Emerson Roberto dos Santos, no qual PFF foi utilizado como camada emissiva. A estrutura dos dispositivos Vidro/ITO/TCO/PEDOT/PFF/AL foi mantida sempre a mesma, porém, com a utilização de quatro tipos diferentes tipos de TCOs comerciais com diferentes resistências de folha e as curvas corrente vs. tensão desses dispositivos estão apresentados na Figura 97.

É possível se observar uma regularidade quanto ao comportamento dos dispositivos montados com os mesmos tipos de TCOs (Figura 97). Os PLEDs fabricados com FTO de $10 \Omega/\square$ apresentaram a menor tensão de limiar, por volta de 3,5 V, seguido pelo ITO de $15 \Omega/\square$, com tensão de limiar por volta de 5 V.

Figura 97. Curva Corrente vs. tensão para os dispositivos PLEDs montados com os diferentes TCOs.

A Figura 98 apresenta as curvas de luminância vs tensão, bem como os valores de luminância máximas para cada tipo de PLED. Embora o FTO de $10 \Omega/\square$ tenha apresentado menor tensão de operação, seu desempenho em luminância foi cerca de três vezes menor se comparado ao filme de ITO de $15 \Omega/\square$, o que indica que o ITO de $15 \Omega/\square$ altera a injeção de portadores de cargas e deve contribuir no aumento da recombinação de elétrons-lacunas no interior da camada ativa do dispositivo, enquanto o FTO de $10 \Omega/\square$ atua na diminuição da barreira de potencial entre os materiais, justificando a diminuição das tensões de operação.

Figura 98 Luminância vs. tensão para os dispositivos PLEDs montados com os diferentes TCOs.

Os espectros de eletroluminescência (EL) dos PLEDs montados com os diferentes ITOs apresentaram o mesmo perfil e uma larga banda de emissão por todo espectro visível, com a intensidade máxima em 520 nm mostrando que a alteração dos TCOS não influenciou nos espectros de emissão. A Figura 99 apresenta o espectro de EL de um dos dispositivos montados, polarizado a 15 V com corrente de 50 mA. Na mesma figura é possível observar o registro fotográfico de um PLED dessa série. Os espectros de EL de todos os outros dispositivos podem ser encontrados no anexo C

Figura 99. Espectro de eletroluminescência do PLED com o PFF como camada ativa, polarizado com 10 V e com 50 mA de corrente.

4.8.2 PLEDs com o PF como camada ativa.

O PLED com camada ativa contendo o homopolímero PF foi construído com a seguinte arquitetura: Vidro/ITO15/PEDOT:PSS/PF/Al e a sua curva corrente Vs. tensão esta apresentada na Figura 100. É possível observar que a tensão de limiar desse dispositivo foi de 4,75 V, cerca de 0,5 V a menos do que os LEDs construídos com o mesmo TCO só que com o PFF como camada ativa.

Figura 100. Curva Corrente vs. tensão para o PLEDs com o PF como camada ativa.

O espectro de EL apresentado na Figura 101 nos mostra que esse dispositivo apresenta uma larga banda de emissão no espectro visível, com máximo em 540 nm.

Figura 101. Espectro de eletroluminescência do PLED com o PF como camada ativa, polarizado com 12 V e com 30 mA de corrente.

Comparando-se os PLEDs com a mesma arquitetura e mudando apenas os materiais da camada emissora (PFF e PF), tem-se como já havia ocorrido para as caracterizações óticas, basicamente os mesmos comportamentos. O homopolímero PF possui um *gap* ótico menor que o copolímero PFF e resultou em uma tensão de limiar (V_{th}) ou seja, tensão onde o diodo passa a conduzir corrente elétrica menor. Quanto aos espectros de emissão, tanto PL quanto EL, tem-se para o PF um deslocamento para comprimentos de onda maiores de aproximadamente 20 nm.

4.8.3 PLEDs com o PFN10 como camada ativa.

O copolímero PFN10 já estudado em trabalhos anteriores [74] montado com a arquitetura Vidro/ITO15/PEDOT:PSS/PFN10/Al apresentou tensão de limiar de 5,4 V, chegando próximo a 4,9 V quando é adicionado 10% em massa de poli(vinil carbazol) (PVK) (Figura 102 a); neste caso a função principal era auxiliar na formação dos filmes no processo de deposição. Quanto ao espectro de EL, a exemplo do que ocorreu para os outros dispositivos houve uma emissão no espectro visível e com máximo em 550 nm (Figura 102 b).

Figura 102 – (a) Curva de Corrente vs. Tensão do dispositivo com PFN10 sem e com 10% de PVK; (b) espectro de EL do PFN10 com registro fotográfico.

Os PELDs com PFN10 como camada ativa, apesar de terem em geral as suas tensões de limiares maiores do que as dos PLEDs contendo o PF ou o PFF apresentaram resultados bem satisfatórios, levando-se em consideração que o PFN10 contém apenas 10% (em peso) de unidades fluoreno que é o emissor de luz da camada ativa, indicando que a inserção de unidades quinolina (80%) possibilita a construção de dispositivos com tensões próxima as do homopolímero PF, que contem somente unidades fluoreno na sua estrutura.

Os mesmos dispositivos apresentados em trabalhos anteriores[74] mostraram que a adição de unidades quinolinas leva a resultados interessantes por diminuir as tensões. As unidades quinolinas por si só não são capazes de emitir luz. Os materiais contendo quinolina mostraram-se ser do tipo n, ou seja, possuem portadores de elétrons, e o seu comportamento nos dispositivos indica a possibilidade de eliminação de uma etapa no processo de fabricação dos LEDs, que é a deposição da camada injetora e/ou transportadora de elétrons (ETL).

4.8.4 PLEDs com novas blendas como camada ativa.

É comum na construção de LEDs poliméricos que a camada ETL não seja depositada apenas por evaporação, mas sim ser depositada em mistura juntamente com a camada ativa. e Nesta pesquisa, foi proposta a construção de dispositivos com a arquitetura Vidro/ITO15/PEDOT:PSS/Camada ativa/Al , sendo que a camada ativa era formada por diversas blendas poliméricas.

As primeiras blendas utilizadas foram misturas dos copolímeros PFF e PQ, contendo 10 e 20 % de PFF em massa. As curvas de tensão Vs. corrente dos dispositivos preparados estão apresentadas na Figura 103.

Figura 103. Curvas de Corrente vs. Tensão dos PLEDs com as blendas PFF/PQ como camada ativa.

Estes dispositivos mostram a influência das unidades quinolina, agora na forma de blendas, no desempenho dos PLEDs. Com apenas PFF, o PLED apresentou uma tensão de limiar de aproximadamente 5,25 V, enquanto que a utilização de sua blenda contendo apenas 20% de PQ apresentou tensão de limiar bem próxima, ficando apenas 0,25 V maior, indicando que o polímero contendo basicamente unidades quinolina, mais uma vez atuou de forma a reduzir a quantidade de material emissor, no caso o PFF, mantendo praticamente as mesmas características do PLED com PFF apenas na camada ativa.

A segunda série de blendas apresentou proporções PFF:PFN10 de 1:9; 1:4; 3:7. Os dispositivos apresentaram curvas de corrente vs. tensão, conforme a Figura 104.

Figura 104. Curvas de corrente vs. tensão dos PLEDs com as blendas PFF:PFN10 como camada ativa.

Pode-se observar que entre todas as blendas PFF:PFN10, a concentração que propiciou um dispositivo com menor tensão de limiar, de aproximadamente 5,0 V, foi a blenda PFF:PFN10 1:9 (Figura 104). Aumentando-se a concentração de PFF para 20 e 30 % em massa não levou a alterações significativas dos valores de tensão de limiar. Os valores obtidos para essa série de blendas são menores em comparação com as blendas PFF:PQ.

O espectro de EL para as blendas PFF/PQ e PFF/PFN10 estão apresentados na Figura 105. Ambos os dispositivos possuem uma larga banda de emissão no espectro visível, porém com o máximo deslocado em cerca de 20 nm.

Figura 105. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com as blendas como camada ativa, polarizado com 12 V.

Os espectros de EL dos dispositivos que apresentam polímeros contendo unidades quinolina, tanto na forma de copolímeros como na forma de blendas, evidenciam um deslocamento dos máximos de emissão para comprimentos de onda maiores.

4.8.5 PLEDs com a série PFQ como camada ativa.

Foram montados PLEDs com os copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 como camada ativa e as curvas corrente vs. tensão desses dispositivos estão apresentados na Figura 106. O PLED montado com o copolímero alternado PFQ apresentou a menor tensão de limiar de todos os dispositivos montados nesse trabalho, ficando em aproximadamente 2,0 V, indicando que nesse caso a inserção de unidades quinolina em grandes concentrações (50 %) levou a uma diminuição de mais de 2,5 V na tensão de limiar quando comparado com os PLEDs montados com o homopolímero PF como camada ativa, ambos com a mesma arquitetura.

Os dispositivos montados com os copolímeros PFFQ-S1 e PFQ-S2 apresentaram tensões de limiar abaixo de 5,0 V; 4,9 V para o PFFQ-S1 e 4,5 V para o PFQ-S2, indicando que a inserção de unidades quinolinas mesmo em pequenas concentrações leva a uma diminuição dessas tensões, de modo que dispositivos contendo PFFQ-S1 e PFF apresentaram tensões de limiar de 4,9 V e 5,25 V, respectivamente, e FPQ-S2 e PF, 4,5 V e 4,75V, respectivamente.

Figura 106. Curvas de Corrente vs. Tensão dos PLEDs com os copolímeros PFQ, PFFQ-S1 e PFQ-S2 como camada ativa.

O PLED montado com a série de copolímeros PFQ como camada ativa apresenta, como os outros dispositivos, uma larga banda de emissão no espectro visível com máximo em torno de 530 nm. Os espectros de eletroluminescência bem como o registro fotográfico de cada dispositivo são apresentados nas Figura 107, Figura 108 e Figura 109.

Figura 107. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFFQ-S1 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.

Figura 108. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFFQ-S1 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.

Figura 109. Espectro de eletroluminescência dos PLEDs com PFQ-S2 como camada ativa, polarizado com 15 V, com registro fotográfico.

A Tabela 12 apresenta de forma resumida os máximos dos espectros de eletroluminescência, bem como as tensões de limiares de todos os dispositivos montados neste trabalho.

Tabela 12. Comprimentos de onda de máxima emissão (EL) e tensões de limiar dos dispositivos montados com os materiais sintetizados.

Material		EL (nm)	V _{th} (ev)
PF		540	4,75
PFF	FTO 10	520	3,50
	FTO 60		6,00
	ITO 15		5,25
	ITO 30		5,25
PFN10		550	5,40
PFF/PQ (1:9)		590	6,50
PFF/PQ (1:4)			5,50
PFF/PFN10 (1:9)		570	5,00
PFF/PFN10 (1:4)			5,90
PFF/PFN10 (3:7)			5,90
PFQ		530	2,00
PFFQ-S1		525	4,50
PFFQ-S2		530	4,90

5 CONCLUSÃO

A reação de acoplamento de Suzuki se mostrou um método relativamente simples e versátil para sintetizar novos polímeros e copolímero conjugados com propriedades semicondutoras, proporcionando rendimentos acima de 70 % e polímeros com massa molares chegando a valores próximos a 35.000 g/mol. As sínteses utilizando como material de partida o ácido 1,4-fenileno-diborônico, apresentaram materiais com baixas massas molares, estado pastoso, e com rendimentos bem inferiores àqueles obtidos sem este reagente, o que indica que esse material não foi efetivo no acoplamento com outros monômeros.

Através dos espectros de RMN ^1H , pode-se comprovar a presença de grupos quinolina na cadeia principal com a identificação de picos característicos desse material como em 9,02 ppm e entre 4,12 – 4,01 ppm.

As análises FTIR nos mostraram que o processo de terminação das reações foi satisfatório, pois não foi possível observar bandas de vibrações das ligações dos grupos boronados e halogenados pertencentes aos reagentes de partida, confirmando também por análises EDX.

A presença de unidades quinolina levou a um aumento da temperatura de início de degradação térmica, observado nas análises de TG e DTG, deixando os materiais que as contem termicamente mais estáveis, chegando a 280 °C para o PFQ e 336,4 °C para o PFN10. Entretanto, com o aumento de concentração de unidades fluoreno na estrutura nota-se um aumento nas T_g s, variando de 28 °C para o PFN10 onde se tem apenas 10% de fluoreno na estrutura para 103 °C para o homopolímero PF.

Os materiais sintetizados apresentam larga banda de absorção na região do ultravioleta com máximos de absorção referente às transições $\pi - \pi^*$ entre 351 nm e 386 nm. O deslocamento entre esses máximos de absorção estão diretamente ligados com concentração de unidades conjugadas dos fluorenos, onde o aumento da concentração dessas unidades leva ao deslocamento desses máximos para maiores comprimentos de onda e conseqüentemente a uma diminuição dos *gaps* ópticos. Observa-se também um alargamento das bandas de absorção dos materiais que continham unidades quinolinas.

As unidades quinolinas na estrutura polimérica atuaram também de forma a diminuir esse *gaps* ópticos como pode ser observado para o PFQ-S2 que tem 70% de fluoreno e 30 % de quinolina e um *gap* óptico de apenas 0,08 eV a mais que o homopolímero PF. Entretanto aumentando-se a quantidade de quinolina para valores maiores que 50 % essa diferença em relação ao PF ficou entre 0,4 eV para o PFN10 e 0,32 eV para o PFQ, demonstrando que o balanceamento de cargas dependerá diretamente da concentração de cada material na estrutura, e que ainda não foi possível determinar exatamente qual seria a concentração ideal.

Os polímeros e copolímeros apresentaram larga banda de emissão na região do visível do espectro eletromagnético, com máxima intensidade de emissão variando entre 402 e 425 nm. Para os polímeros que continham unidades fluoreno em maiores concentrações há o surgimento de outro pico de máxima intensidade, deslocado cerca de 10 nm para comprimentos de onda maiores, em relação ao seu primeiro pico de máximo.

Através do cálculo de rendimento quântico de fotoluminescência confirma-se que o principal material responsável pela emissão de luz, são as unidades de fluoreno, onde o homopolímero PF obteve um rendimento de aproximadamente 82% seguido pelo PFQ-S2 com 80 %, indicando que a maior conjugação dessas unidades na estrutura leva a um aumento desses rendimentos. Entretanto pequenas concentrações de quinolina na estrutura não levaram a diminuições significativas de rendimentos indicando que pode haver uma melhoria no balanceamento interno de cargas.

Foi possível a transferência de filmes monocamadas para os substratos sólidos na forma de filmes LB, formando filmes homogêneos com cerca de 0,7 nm por camada com as propriedades ópticas podendo ser controladas diretamente pelo número de camadas depositadas.

Os PLEDs construídos tendo como EML os polímeros e copolímeros sintetizados apresentaram tensões de operação entre 2,0 e 6,0 V, todos esses PLEDs foram construídos sem a adição de ETL. A inserção de grupos quinolinas, tanto na forma de blendas como constituinte da estrutura polimérica, demonstrou ter auxiliado no balanceamento de cargas, levando a diminuição dessas tensões, podendo chegar a 2,0 V com o PLED construído utilizando como EML o copolímero inédito PFQ. Quanto ao espectro de EL os PLEDs apresentaram larga banda de emissão na região do visível com picos de emissão variando entre 520 e 590 nm,

com a incorporação de grupos quinolina levando a um deslocamento para maiores comprimentos de onda.

Esses copolímeros se mostraram extremamente interessantes na aplicação de novos dispositivos eletrônicos, pois além de possuírem estruturas inéditas, trouxeram inovações quanto à metodologia de construção de PLEDs, dispensando a utilização de um ETL, demonstrou-se que a utilização de um material tipo *n*, no caso unidades quinolinas presente na estrutura final dos polímeros ou na forma de blendas, pode ser uma opção interessante para futuras aplicações em dispositivos eletrônicos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FORREST, S. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. **Nature**, p. 911–918, 2004.
- [2] SALLEO, A. Charge transport in polymeric transistors. **Materials Today**, v. 10, n. 3, p. 38–45, 2007.
- [3] MEERHEIM, R.; LUSSEM, B. e LEO, K. Efficiency and Stability of p-i-n Type Organic Light Emitting Diodes for Display and Lighting Applications. **Proceedings of the IEEE**, v. 97, n. 9, p. 1606–1626, doi:10.1109/JPROC.2009.2022418, 2009.
- [4] INZELT, G. et al. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2403–2421, doi:10.1016/S0013-4686(00)00329-7, 2000.
- [5] LI, Z.-R. e MENG, H. **EDS Organic Light-Emitting Materials and Devices**. [S.l.]: CRC Press, 2006. v. 111
- [6] BERNTSEN, A.; CROONEN, Y. e LIEDENBAUM, C. Stability of polymer LEDs. **Optical Materials**, v. 9, n. January, p. 125–133, 1998.
- [7] BERNIUS, M. T. et al. Progress with Light-Emitting Polymers. **Advanced Materials**, v. 12, n. 23, p. 1737–1750, doi:10.1002/1521-4095(200012)12:23<1737::AID-ADMA1737>3.0.CO;2-N, 2000.
- [8] POPE, M.; KALLMANN, H. e MAGNANTE, P. Electroluminescence in organic crystals. **The Journal of Chemical ...**, v. 38, p. 2042–2043, 1963.
- [9] FINCHER, C.; PEEBLES, D. e HEEGER, A. Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene. **Solid State ...**, v. 27, p. 489–494, 1978.
- [10] CHIANG, C.; JR, C. F. e PARK, Y. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, 1977.
- [11] TANG, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. **Applied Physics Letters**, v. 48, n. 2, p. 183, doi:10.1063/1.96937, 1986.
- [12] TANG, C. e VANSLYKE, S. Organic electroluminescent diodes. **Applied Physics Letters**, n. May 2008, 1987.
- [13] BURROUGHES, J.; BRADLEY, D. e BROWN, A. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. **nature**, 1990.
- [14] BRAUN, D. e HEEGER, a. J. Visible light emission from semiconducting polymer diodes. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 18, p. 1982, doi:10.1063/1.105039, 1991.

- [15] AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 875–962, doi:10.1016/S0079-6700(02)00140-5, 2003.
- [16] JANIETZ, S. et al. Electrochemical determination of the ionization potential and electron affinity of poly(9,9-dioctylfluorene). **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 17, p. 2453, doi:10.1063/1.122479, 1998.
- [17] ANDERSSON, M.; YU, G. e HEEGER, A. Photoluminescence and electroluminescence of films from soluble PPV-polymers. **Synthetic metals**, v. 85, p. 1275–1276, 1997.
- [18] FRANCK, J. Elementary processes. n. 1923, p. 536–542, 1924.
- [19] VALEUR, B. **Related Titles from WILEY-VCH Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications**. [S.l: s.n.], 2001. v. 8
- [20] GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes : um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**. 2004.
- [21] SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 576, n. 1-2, p. 147–168, doi:10.1016/S0022-328X(98)01055-9, 1999.
- [22] KOTHA, S.; LAHIRI, K. e KASHINATH, D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. **Tetrahedron**, v. 58, n. 625, p. 9633–9695, 2002.
- [23] MIYAUURA, N. e SUZUKI, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. **Chemical reviews**, n. 1, p. 2457–2483, 1995.
- [24] YAMAMOTO, T. et al. Preparation of π -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the π -conjugated polymers. **Macromolecules**, v. 25, n. 4, p. 1214–1223, doi:10.1021/ma00030a003, 1992.
- [25] ACKERMANN, M. e BERGER, S. Wittig reactions of moderate ylides with heteroaryl substituents at the phosphorus atom. **Tetrahedron**, v. 61, n. 28, p. 6764–6771, doi:10.1016/j.tet.2005.05.002, 2005.
- [26] OLIVEIRA, H. P. M. De e COSSIELLO, R. F. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 277–286, 2006.
- [27] MORATTI, S.; CERVINI, R. e HOLMES, A. High electron affinity polymers for LEDs. **Synthetic Metals**, v. 71, p. 2117–2120, 1995.

- [28] GURAM, A. S. et al. New catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reactions of heteroatom-substituted heteroaryl chlorides. **The Journal of organic chemistry**, v. 72, n. 14, p. 5104–12, doi:10.1021/jo070341w, 2007.
- [29] CASTANET, a.-S. et al. Biaryl synthesis via Suzuki coupling promoted by catalytic amounts of quaternary ammonium salts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 182-183, p. 481–487, doi:10.1016/S1381-1169(01)00489-7, 2002.
- [30] LEE, J. et al. Emission color tuning of new fluorene-based alternating copolymers containing low band gap dyes. **Synthetic Metals**, v. 155, n. 1, p. 73–79, doi:10.1016/j.synthmet.2005.06.005, 2005.
- [31] RAMOS-ORTÍZ, G. et al. Synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers. **Polymer**, v. 51, n. 11, p. 2351–2359, doi:10.1016/j.polymer.2010.03.046, 2010.
- [32] INBASEKARAN, M.; WU, W. e WOO, E. Process for preparing conjugated polymers. **US Patent 5,777,070**, v. 30, n. 20060101, p. 1–13, 1998.
- [33] HUNG, L. . e CHEN, C. . Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 39, n. 5-6, p. 143–222, doi:10.1016/S0927-796X(02)00093-1, 2002.
- [34] HUGHES, G. e BRYCE, M. R. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electrophosphorescent devices. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 1, p. 94, doi:10.1039/b413249c, 2005.
- [35] KIMYONOK, A.; WANG, X. e WECK, M. **Electroluminescent Poly(quinoline)s and Metalloquinolates**. [S.l: s.n.], 2006. v. 46p. 47–77
- [36] MANSKE, R. The Chemistry of Quinolines. **Chemical Reviews**, p. 113–144, 1942.
- [37] BANGCUYO, C. G. et al. Quinoline-Containing, Conjugated Poly(aryleneethynylene)s: Novel Metal and H + -Responsive Materials. **Macromolecules**, v. 35, n. 5, p. 1563–1568, doi:10.1021/ma0116654, 2002.
- [38] KOUZNETSOV, V. Recent progress in the synthesis of quinolines. **Current Organic ...**, n. Scheme 2, p. 141–161, 2005.
- [39] YANG, D. et al. Synthesis and characterization of quinoline derivatives via the Friedländer reaction. **Tetrahedron**, v. 63, n. 32, p. 7654–7658, doi:10.1016/j.tet.2007.05.037, 2007.
- [40] STILLE, J. K. Polyquinolines. **Macromolecules**, v. 14, n. 3, p. 870–880, doi:10.1021/ma50004a077, 1981.
- [41] PARKER, I. D.; PEI, Q. e MARROCCO, M. Efficient blue electroluminescence from a fluorinated polyquinoline. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 10, p. 1272, doi:10.1063/1.112092, 1994.

- [42] ZHANG, X.; SHETTY, A. e JENEKHE, S. Electroluminescence and photophysical properties of polyquinolines. **Macromolecules**, v. 32, n. 22, p. 7422–7429, doi:10.1021/ma990960, 1999.
- [43] JENEKHE, S.; LU, L. e ALAM, M. New Conjugated Polymers with Donor-Acceptor Architectures: Synthesis and photophysics of carbazole-quinoline and phenothiazine-quinoline copolymers and oligomers exhibiting large intramolecular. **Macromolecules**, p. 7315–7324, 2001.
- [44] KIM, J. L. et al. New Polyquinoline Copolymers: Synthesis, Optical, Luminescent, and Hole-Blocking/Electron-Transporting Properties. **Macromolecules**, v. 33, n. 16, p. 5880–5885, doi:10.1021/ma000306q, 2000.
- [45] LIU, Y.; MA, H. e JEN, A. K.-Y. Synthesis and characterization of quinoline-based copolymers for light emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1800–1804, doi:10.1039/b100927n, 2001.
- [46] NORRIS, S. O. e STILLE, J. K. Synthesis and Solution Properties of Phenylated Polyquinolines. Utilization of the Friedländer Reaction for the Synthesis of Aromatic Polymers Containing 2,6-Quinoline Units in the Main Chain. **Macromolecules**, v. 9, n. 3, p. 496–505, doi:10.1021/ma60051a021, 1976.
- [47] SCHERF, U. e LIST, E. Semiconducting polyfluorenes—towards reliable structure–property relationships. **Advanced Materials**, n. 7, p. 477–487, 2002.
- [48] KLAERNER, G. e MILLER, R. D. Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers. **Macromolecules**, v. 31, n. 6, p. 2007–2009, doi:10.1021/ma971073e, 1998.
- [49] LECLERC, M. Polyfluorenes: Twenty years of progress. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, n. 17, p. 2867–2873, doi:10.1002/pola.1266, 2001.
- [50] FUKUDA, M.; SAWADA, K. e YOSHINO, K. Fusible conducting poly (9-alkylfluorene) and poly (9, 9-dialkylfluorene) and their characteristics. **Japanese Journal of Applied Physics**, 1989.
- [51] PEI, Q. e YANG, Y. Efficient photoluminescence and electroluminescence from a soluble polyfluorene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 7863, n. 11, p. 7416–7417, 1996.
- [52] RANGER, M.; RONDEAU, D. e LECLERC, M. New well-defined poly (2, 7-fluorene) derivatives: photoluminescence and base doping. **Macromolecules**, v. 9297, n. 97, p. 7686–7691, 1997.
- [53] REDECKER, M. et al. High Mobility Hole Transport Fluorene-Triarylamine Copolymers. **Advanced Materials**, v. 11, n. 3, p. 241–246, doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:3<241::AID-ADMA241>3.0.CO;2-J, 1999.

- [54] KULKARNI, A. P. e JENEKHE, S. a. Blue Light-Emitting Diodes with Good Spectral Stability Based on Blends of Poly(9,9-dioctylfluorene): Interplay between Morphology, Photophysics, and Device Performance. **Macromolecules**, v. 36, n. 14, p. 5285–5296, doi:10.1021/ma0344700, 2003.
- [55] THOMPSON, B. C. et al. Donor-acceptor copolymers for red- and near-infrared-emitting polymer light-emitting diodes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 7, p. 1417–1431, doi:10.1002/pola.20578, 2005.
- [56] GONG, X. et al. White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blends. **Advanced Materials**, v. 16, n. 7, p. 615–619, doi:10.1002/adma.200306230, 2004.
- [57] THEJO KALYANI, N. e DHOBLE, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2696–2723, doi:10.1016/j.rser.2012.02.021, 2012.
- [58] FRIEND, R.;; BURROUGHES, J. e SHIMODA, T. Polymer diodes. **Physics world**, p. 35–40, 1999.
- [59] BURROUGHES J. H. POLYMERIC SEMICONDUCTOR DEVICES. **syntetic metals**, v. 37, n. 3, p. 201–3, doi:10.1093/jmp/jhs021, 2012.
- [60] BRÜTTING, W.;; BERLEB, S. e MÜCKL, A. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. **Organic Electronics**, v. 2, 2001.
- [61] KULKARNI, A. P. et al. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 23, p. 4556–4573, doi:10.1021/cm049473l, 2004.
- [62] ROAD, M. Spin-dependent exciton formation in p-conjugated compounds. **Lattes to Nature**, v. 413, n. October, 2001.
- [63] SCHULER, T. E. **Síntese e caracterização de copolímeros randômicos Poli[bis-(fenilenovinileno)-stat-(1,8-bis-(2,6-dioximetano- 1,4- fenilenovinileno)-dioxioctano)-1,4-fenileno]] e aplicação em diodos emissores de luz orgânicos**. 2008.Dissertação - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [64] SANTOS, E. R. **Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes 2009**. Tese - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- [65] LIM, E.;; JUNG, B. e SHIM, H. Synthesis and characterization of a new light-emitting fluorene-thieno thiophene-based conjugated copolymer. **Macromolecules**, p. 4288–4293, 2003.
- [66] DING, J. et al. Synthesis and Characterization of Alternating Copolymers of Fluorene and Oxadiazole. **Macromolecules**, v. 35, n. 9, p. 3474–3483, doi:10.1021/ma011093n, 2002.

[67] DONAT-BOUILLUD, A. e LÉVESQUE, I. Light-emitting diodes from fluorene-based π -conjugated polymers. **Chemistry of ...**, n. 8, p. 1931–1936, 2000.

[68] LI, Y. et al. Synthesis and Properties of Random and Alternating Fluorene/Carbazole Copolymers for Use in Blue Light-Emitting Devices. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 11, p. 2165–2173, doi:10.1021/cm030069g, 2004.

[69] KULKARNI, A. P.; ZHU, Y. e JENEKHE, S. a. Quinoxaline-Containing Polyfluorenes: Synthesis, Photophysics, and Stable Blue Electroluminescence. **Macromolecules**, v. 38, n. 5, p. 1553–1563, doi:10.1021/ma048118d, 2005.

[70] SCARIA, R. et al. Blue-emitting copolymers of isoquinoline and fluorene. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 8, p. 849–856, doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2011.05.006, 2011.

[71] PARK, J. et al. Pure color and stable blue-light emission-alternating copolymer based on fluorene and dialkoxynaphthalene. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 102–106, doi:10.1016/j.polymer.2008.10.056, 2009.

[72] DEMAS, J. N. e CROSBY, G. A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. **Journal of Physical Chemistry**, v. 75, n. 8, p. 991–1023, 1971.

[73] CORREIA, F. C. et al. Langmuir and Langmuir–Blodgett films of a quinoline-fluorene based copolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 394, p. 67–73, doi:10.1016/j.colsurfa.2011.11.027, 2012.

[74] CORREIA, F. C. **Copolímeros emissores de luz contendo grupos fluoreno e quinolina : preparação , caracterização e copolímeros emissores de luz contendo grupos fluoreno e quinolina : preparação , caracterização e monagem de plds**. 2009. Dissertação - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ANEXO A – PUBLICAÇÕES

Essa seção apresenta os tipos de publicações relacionados com a pesquisa desenvolvida até o momento.

Patente

Esse estudo que teve início durante a minha pesquisa de mestrado e que teve continuidade durante o doutorado teve como resultado o depósito da Patente “Blendas Poliméricas de Copolímero contendo grupos Fluoreno e Quinolina, seus usos e Dispositivos Emissores de Luz”, publicado no dia 22/03/11 na Revista da Propriedade Industrial - RPI Nº. 2098, pág. 150, o item 2.1 (Notificação de depósito de pedido de patente) sob o numero de P.I. 1.002.492-1.

Artigos Publicados

Reator de UV-Ozônio com lâmpada a vapor de mercúrio a alta pressão modificada para tratamento superficial de óxidos transparentes condutivos utilizados em dispositivos poliméricos eletroluminescentes”. Santos, E R, ; **CORREIA, F. C.** ; Hidalgo, P ; Fonseca FJ ; Burini Junior, E. C. ; Andrade, AdneiMelges de . Química Nova (Impresso) , v. 33, p. 1779-1783, 2010.

New Copolymers Containing Charge Carriers for Organic Devices with ITO Films Treated by UV-Ozone Using High Intensity Discharge Lamp.Santos, E R, ;**CORREIA, F. C.** ; Burini Jr ; WANG, ShuHui ; Yamasoe, M A ; Hidalgo, P ; Fonseca FJ ; ANDRADE, AdneiMelges de . Sensors & Transducers, v. 101, p. 12-21, 2009

Langmuir and Langmuir–Blodgett films of a quinoline-fluorene based copolymer.**Correia F.C.**; Wang S. H.; Peres L. O; Caseli L. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 394, p 67– 73, 2012.

Artigo a ser submetido

Synthesis and characterization of new semiconductor copolymer having quinolines and fluorene units. **Fábio C. Correia**, Laura. O. Peres, Shu H. Wang.

Participações e trabalhos apresentados em Congressos

CORREIA, F. C. ; Wang, Shu H. ; PÉRES, L. O. ; Caseli, Luciano . New copolymer having fluorene and quinoline unit assembled in langmuir-blodgett films. XI Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianopolis.

Takimoto, H. G. ; Barberato, F. ; **CORREIA, F. C.** ; Santos, E R. ; ONMORI, Roberto Koji ; Fonseca, Fernando Josepetti ; ANDRADE, Adnei Melges de ; Wang, Shu H. . PLEDs of conjugated polymers based in polyfluorene. In: XI Encontro da sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2012, Florianopolis.

New emissive layer for polymeric light emitting diodes with low threshold voltage. **F. C. Correia**, L. O. Perez, E. R. Santos, F. J. Fonseca, A. M. de Andrade, S. H. Wang. 10th International Conference on Materials Chemistry (MC10), Manchester, UK, 2011.

Langmuir-Blodgett films of a quinoline-fluorene based copolymer. **F. C. Correia**, S. H. Wang, L. O. Peres, L. Caseli. 10th International Conference on Materials Chemistry (MC10), Manchester, UK, 2011.

Nonaqueous sol-gel synthesis of nanostructured zinc oxide and their optical properties. Walker Drumond, **F. C. Correia**, Adriana Ueda, S. H. Wang. 10th International Conference on Materials Chemistry (MC10), Manchester, UK, 2011.

Dispositivos poliméricos emissores de luz usando diferentes óxidos transparentes condutivos. **F. C. Correia**, Emerson Roberto Santos, Gerson Santos, Fernando

Fonseca, Wang ShuHui. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

Propriedades superficiais e espectroscópicas de copolímero a base de quinolina e fluoreno espalhado na interface ar-água. **F. C. Correia**, ShuHui Wang, Luciano Caseli, Laura Oliveira Péres. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

Polifluorenos - síntese, caracterização e preparação de dispositivos eletroluminescentes. Herick Garcia Takimoto, Fernanda Barberato, **F. C. Correia**, Emerson Roberto Santos, Gerson Santos, Roberto Onmori, Fernando Fonseca, AdneiMelges Andrade, ShuHui Wang. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

Poli(fluoreno) fluorado puro e dopado com rubreno. Fernanda Barberato, Herick Garcia Takimoto, **F. C. Correia**, Emerson Roberto Santos, ShuHui Wang. 11° Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol). Campos do Jordão, São Paulo, 2011.

New copolymer for polymeric light emitting diodes with low threshold voltage. **F. C. Correia**, L. O. Peres, E. R. Santos, F. J. Fonseca, A. M. de Andrade, S. H. Wang. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPmat). Ouro Preto, Minas Gerais. 2010.

Synthesis by controlled growth of semiconductor nanocrystals of ZnO. W. S. Drumond, **F. C. Correia**, A. S. Ueda, S. H. Wang. Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPmat). Ouro Preto, Minas Gerais. 2010.

ANEXO B – ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO

PFFQ-S1

PFQ-S2

PFFQ-S1

ANEXO C – ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA

Pled com PFF utilizando diferentes TCOs