# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA POLITÉCNICA

**FERNANDA BARBERATO** 

Estudo de sistemas foto- e eletroluminescentes contendo polifluoreno fluorado e rubreno para aplicação em diodos emissores de luz poliméricos

#### FERNANDA BARBERATO

# Estudo de sistemas foto- e eletroluminescentes contendo polifluoreno fluorado e rubreno para aplicação em diodos emissores de luz poliméricos

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Profª. Drª. 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, 28 de novembro de 2013.
Assinatura do autor
Assinatura do orientador

#### FICHA CATALOGRÁFICA

Barberato, Fernanda

Estudo de sistemas foto- e eletroluminescentes contendo polifluoreno fluorado e rubreno para aplicação em diodos emissores de luz poliméricos / F. Barberato. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

126 p.

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

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

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me apoiaram e me incentivaram durante todo o período de realização deste estudo. À minha família, meu pai Fernando, minha mãe Viviane, minha irmã Bruna, aos meus avós José (in memoriam), Magdalena e Dalmy.

#### **AGRADECIMENTOS**

A Deus por mais esta conquista.

A todos que me apoiaram e incentivaram durante todo o período de realização deste trabalho, em especial:

À toda a minha família, meus pais, irmã e avós pelo apoio e paciência.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Wang Shu Hui, pelo conhecimento adquirido, orientação, incentivo, paciência e apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas do grupo, Herick Garcia Takimoto, Aurianny Lima, Prof. Dr. Walker Soares Drummond, Dra. Telma Nagano de Moura, MSc. Fabio Conte Correia pelo auxílio e colaboração durante todo o trabalho.

Ao Dr. Gerson dos Santos e ao Dr. Emerson Roberto Santos, pela grande ajuda na preparação dos dispositivos, montagem e caracterização.

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

A todos os colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP.

Aos amigos e colegas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, pelo apoio e incentivo, já que este trabalho foi desenvolvido em paralelo às atividades do Instituto.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

"Toda a educação, no momento, não parece motivo de alegria, mas de tristeza. Depois, no entanto, produz naqueles que assim foram exercitados um fruto de paz e de justiça."

Hb 12.11

"Eu aprendi que todos querem viver no topo da montanha, mas toda felicidade e crescimento ocorrem quando você a esta escalando."

William Shakespeare

#### **RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da aplicação de um novo polímero, o poli [2,7–(9,9–dioctilfluoreno)–alt–1,4–fluorfenileno], dopado com o 5,6,11,12–tetrafenilnaftaceno (rubreno), como camada ativa de diodos emissores de luz poliméricos, os PLEDs.

O polímero semicondutor polifluoreno fluorado (PFF), da classe dos polifluorenos, foi sintetizado por meio da reação de acoplamento via rota de Suzuki, onde ao final da síntese apresentou um rendimento de processo de 95%.

O polímero foi caracterizado por diversas técnicas analíticas a fim de comprovar a formação da estrutura molecular prevista. A análise de cromatografia de permeação em gel (GPC) indicou valores de massa molar numérica média ( $M_n$ ) e massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de 4230 g/mol e 21490 g/mol, respectivamente. As análises térmicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) indicaram a presença de um pico de fusão a 145°C, e início de degradação em torno de 200°C, respectivamente. As análises espectroscópicas no infravermelho (IR), espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio ( $^1$ HRMN) comprovaram a presença de anéis aromáticos, grupos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e hidrocarbonetos fluorados na estrutura do polímero, enquanto a difração de raios X (DRX) indicou 9% de grau de cristalinidade, tratando-se, portanto, de um polímero semicristalino, conforme previamente indicado pela análise DSC.

O poli[2,7–(9,9–dioctilfluoreno)–alt–1,4–fluorfenileno] foi dopado com o 5,6,11,12–tetrafenilnaftaceno (rubreno) em diferentes proporções mássicas, a fim de avaliar a interação entre ambos os materiais por meio das respostas obtidas pelos sistemas dopados e não-dopados através das caracterizações por espectroscopia de absorção e fotoluminescência no UV-Visível, realizadas nas amostras em solução e em filme. Os materiais puros, em solução, apresentam picos de absorção em 360 nm e 300 nm e de emissão em 410 nm e 560 nm, para o polímero e para o rubreno, respectivamente. O rubreno apresentou pico de emissão de menor intensidade em torno de 400 nm quando excitado em 360 nm.

Os sistemas foram dopados nas seguintes proporções em porcentagem de massa de polímero:rubreno, 100:0, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50, e quando analisados em solução e excitados em 300 nm, apresentam fluorescência em duas regiões diferentes do espectro eletromagnético, em 410 nm e em 560 nm, ou seja, tanto o polímero quanto o rubreno apresentam resposta emissiva, cada um em sua região característica do espectro eletromagnético.

Já quando excitados em 360 nm apresentaram picos de emissão somente em 410 nm, região característica do polímero, porém os espectros das soluções dopadas apresentaram aumento da intensidade do pico de emissão em 410 nm, fato este atribuído à contribuição do rubreno, que quando excitado em 360 nm apresenta uma pequena emissão em torno de 410 nm.

Os materiais dopados nas mesmas proporções, quando analisados em filme e excitados em 360 nm, apresentaram bandas de emissão, na faixa entre 410 nm e 450 nm e outra com máxima em 560 nm, diferente do observado nas amostras dopadas em solução e excitadas no mesmo comprimento de onda. Esta alteração no comportamento das amostras pode ser atribuída à maior proximidade entre as moléculas quando se encontram na forma de filme, melhorando a interação e a transferência de energia entre os cromóforos.

Os sistemas também foram estudados quanto ao seu comportamento eletroluminescente, para isso foram fabricados dispositivos eletroluminescentes nas seguintes proporções em porcentagem de massa de polímero:rubreno, 100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50. Na confecção dos dispositivos utilizou-se o poli(3,4–etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4–sulfonato de estireno), conhecido como PEDOT:PSS, como camada transportadora de lacunas (HTL – *Hole Transport Layers*) e o alumínio como cátodo responsável pela injeção de elétrons.

Foram realizadas caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos, por meio do levantamento da curva de densidade de corrente em função da tensão, dos espectros de eletroluminescência, das coordenadas de cromaticidade e pela caracterização visual através de fotografias.

Os dispositivos preparados com o polímero puro, quando caracterizados eletricamente, apresentaram valores de tensão de limiar e luminância de 14 V e

18,7 cd/m², respectivamente, enquanto os dispositivos dopados apresentaram tensão de limiar variando entre 14 V e 7 V, e luminância entre 125 e 278 cd/m², aproximadamente. Observou-se ainda que com o aumento da concentração de rubreno na camada ativa houve um aumento da luminância, atingindo o máximo em menores tensões.

Todos os dispositivos apresentam resposta elétrica típica de diodos. A intensidade luminosa dos dispositivos se intensificou à medida que a densidade de corrente aumentou, atingindo um máximo em tensões entre 10 V e 20 V, aproximadamente, seguidas de uma redução.

Os espectros colhidos dos dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs-Polymer Light Emitting Diode) mostram que os dispositivos preparados a partir do polímero puro apresentaram baixa intensidade de emissão quando comparados aos dispositivos dopados. A dopagem intensificou os picos de emissão em 560 nm em aproximadamente 20 vezes.

Palavras-chave: PLEDs, polifluoreno, reação de Suzuki, dopagem, rubreno, fotoluminescência, eletroluminescência.

#### **ABSTRACT**

The present work aimed to study the application of a new polymer, poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-1,4-fluorophenylene], doped with 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (rubrene) as the active layer of polymer light emitting diodes, the PLEDs.

The semiconductor fluorinated polyfluorene (PFF) was synthesized by Suzuki coupling reaction, with a yield of 95%.

The polymer was characterized by various analytical techniques in order to confirm the formation of the expected molecular structure. The analysis by gel permeation chromatography (GPC) indicated numerical average molar mass ( $M_n$ ) and ponderal average molar mass ( $M_w$ ) of 4230 g/mol and 21490 g/mol, respectively. Thermal analysis of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) indicated the presence of a melting peak at 145°C and the beginning of degradation around 200°C, respectively.

The infrared spectroscopy (IR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction spectrometry (XRD), hydrogen nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>HNMR) confirmed the presence of aromatic rings, CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups and fluorinated hydrocarbons in the polymer structure, while the X-ray diffractometry (XRD) showed a degree of crystallinity of 9%, therefore, a semicrystalline polymer, as previously indicated by DSC analysis.

The poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-1,4-fluorphenylene] was doped with 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene (rubrene) at different mass ratios in order to evaluate the interaction between both materials by means of responses for systems doped and non- doped. The systems thus formed were characterized by absorption and photoluminescence spectroscopy in the UV-Visible region and both their solutions in chloroform as well as the solid films were studied. The neat materials, polymer and rubrene, in solution showed absorption peaks at 360 nm and 300 nm and emission at 410 nm and 560 nm, respectively. An emission peak of lower intensity at around 400 nm after excitation at 360 nm was also observed for rubrene.

The systems were doped in the following proportions in percent of the polymer:rubrene , 100:0 , 98:2 , 95:5 , 90:10 , 80:20 , 50:50 , and fluorescence

spectroscopy were carried out in solution after excitation at 300 nm, resulting in two different regions of emission, at 410 nm and 560 nm, demonstrating independent and characteristic spectra.

However, when excited at 360 nm, only emission peaks at 410 nm region, characteristic of the polymer, was observed, furthermore, the spectra of the doped solutions showed increased emission intensity, due to the contribution of rubrene, as a small emission around 410 nm, when excited at 360 nm, has been observed.

Films of the doped systems at the same proportions, excited at 360 nm, showed emission bands in the range 410 - 450 nm and, at the same time, another band with maximum at 560 nm. This behavior is different from that observed for the same samples in solution under an equal condition of analysis. This behavior can be explained by the greater proximity between the molecules when they are in the solid state, increasing the segmental interactions and energy transfer between chromophores.

The electroluminescence was also analysed by building devices having an active layer of the polymer:rubrene at different mass ratio, 100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50. The devices were built using poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with poly(4-styrene sulfonate), PEDOT:PSS, as a hole transporting layer (HTL) and aluminum as the cathode.

The devices having neat polymer as the active layer presented luminance of 14 cd/m<sup>2</sup> at 18.7 V, while the devices for the doped active layers presented threshold voltage ranging from 14 V to 7 V, and luminance between 125 and 278 cd/m<sup>2</sup>, approximately. It was observed that by increasing the concentration of rubrene in the active layer, increased luminance was reached at lower voltages.

All devices feature typical electrical response of diodes. The luminous intensity of the device is intensified as the current density increased, reaching a maximum at voltages between 10 V and 20 V.

The electroluminescence spectra showed lower emission intensity for the neat polymer compared to those observed for the doped. The emission intensity at 560 nm increased approximately 20 times after doping.

Keywords: PLEDs, polyfluorene, Suzuki reaction, doping rubrene, photoluminescence, electroluminescence.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 - Representação da junção <i>p-n</i> para (a) nenhum potencial elétrico; (b) polarização direta; (c) sob polarização reversa [14]	
Figura 2 - Diagrama esquemático de uma junção semicondutora $p$ - $n$ com polariza direta mostrando em (a) a injeção de um elétron do lado $n$ para o lado $p$ , e (b) a emis	ıção
de um fóton de luz quando esse elétron se recombina com um buraco [14]	
Figura 3 – Ilustração das máscaras utilizadas para a formação das camadas de cátodo e	
ânodo e do dispositivo formado pela intersecção de ambas as camadas	
Figura 4 - Representação do dispositivo montado em camadas com a aplicação	
diferença de potencial entre o cátodo (-) e o ânodo (+)	
Figura 5 - Exemplo do poli(acetileno) onde em (a) está representada a conformação	
ligações conjugadas e em (b) estão representadas as ligações $\sigma$ e $\pi$ presentes na du	
ligação carbono-carbonoligação carbono-carbono	-
Figura 6 - Formação das ligações de cada orbital em um polímero conjugado [19]	
Figura 7 - A sobreposição dos orbitais sp <sup>2</sup> e p <sub>2</sub> , que formam a dupla ligação, provoc	
formação de dois novos orbitais de níveis energéticos diferentes [27]	
Figura 8 - Níveis energéticos de materiais: (a) isolante; (b) semicondu	
(c) condutor [14]	
Figura 9 – Diagrama de bandas de energia para a estrutura ITO/HTL/EML/AL [18, 20]	
Figura 10 - Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia, onde uma molécula po	
se encontrar <sup>[19]</sup>	
Figura 11 - Diagrama de Jablonski com a representação dos fenômenos eletrôni	
intramoleculares possíveis em moléculas excitadas [19,38]	
Figura 12 - Estrutura química do polifluoreno (R1 = R2 = H) indicando a posição 9	
estrutura onde podem ser efetuadas substituições dos radicais	. 38
Figura 13 - Esquema da síntese de polímeros conjugados. A) Rota de Yamamoto. B) R	lota
de Suzuki <sup>[5,28]</sup>	
Figura 14 - Esquema das etapas da reação de Suzuki [73]	40
Figura 15 - Estrutura do rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno)	. 42
Figura 16 – (a) Estrutura torcida do rubreno; (b) estrutura planar do rubreno [83]	. 43
Figura 17 - Esquema da preparação do polifluoreno fluorado (PFF), onde A é (9,	
dioctilfluoreno – 2,7 – ácido diborônico) e B é (1,4 –dibromo – 2 – fluorbenzeno)	49
Figura 18 - Sistema reacional montado	. 50
Figura 19 - Apresentação das estruturas do tensoativos Aliquat e do solvente THF	. 51
Figura 20 - Ilustração das fases do sistema	
Figura 21 – Cromatógrafo Agilent 1100 <sup>[95]</sup>	
Figura 22 – DSC modelo Q100 da TA Instruments	
Figura 23 – Analisador Termogravimétrico TGA/DSC 1, Mettler Toledo [98]	57
Figura 24 – FTIR da Thermo Scientific	
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	
Figura 26 – Difratômetro X'Pert	
Figura 27 — Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AIII 300 MHz	. 63

Figura 28 – Espectrofotômetro UV-Vis modelo Cary 50 Conc da Varian	64
Figura 29 – Fluorímetro modelo Eclipse da Varian	64
Figura 30 – Estrutura química do Sulfato de Quinina	65
Figura 31 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada de ITO ante	
após a corrosão	
Figura 32 - Esquema ilustrativo do funcionamento da técnica de deposição de solução	
Spin-coating [104-105]	
Figura 33 - Representação da estrutura química: a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno); b) pol	-
estirenosulfonato)	
Figura 34 - Representação da interação entre o PEDOT e o PSS	
Figura 35 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada de PEDOT:I sobre a camada de ITO corroída	
Figura 36 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada ativa polimér	
sobre as camadas de PEDOT:PSS e de ITO	
Figura 37 – Evaporadora Térmica dentro de uma Glove-box	
Figura 38 - Ilustração das camadas constituintes do dispositivo e da máscara utilizada p	
a metalização do alumínio	
Figura 39 - Ilustração das camadas constituintes do dispositivo emissor de luz	
Figura 40 – Fonte de tensão programável, Keithley série 2400	
Figura 41 – Espectroradiômetro, Ocean Optics HR 2000+ [106]	74
Figura 42 – Luminancímetro, Ocean Optics III 2000 ·	75
Figura 43 - Curva DSC do polímero polifluoreno fluorado	
Figura 44 - Representação da curva de perda de massa e sua DTG (EXO UP)	
Figura 45 - Espectro na região do infravermelho no modo de transmissão do PFF	
Figura 46 – Espectro de EDX do polímero sintetizado	
Figura 47 – Difratograma do polifluoreno (fluorado)	
Figura 48 – Estrutura química do polifluoreno fluorado submetido à análise de 1HRMN.	
Figura 49 – Espectro de <sup>1</sup> HRMN (200 Hz) do polifluoreno fluorado	
Figura 50 - Curva de absorção da solução de PFF a 1% em clorofórmio	
Figura 51 - Curva de absorção da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio	
Figura 52 - Curva de emissão da solução de PFF a 1% em clorofórmio excita	
em 360 nm	
Figura 53 - Curva de emissão da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio excitado	
300 nm	
Figura 54 - Curva de emissão da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio excitado	
diferentes comprimentos de onda	
Figura 55 - Relação da intensidade de absorção com a concentração do polímero e	
dopante puros	
Figura 56 - Relação da intensidade de emissão com a concentração do polímero e	
dopante puros	
Figura 57 - Espectros de absorção do PFF e dopante puros e das soluções dopadas	
Figura 58 - Relação da intensidade de absorção dos picos em 300 nm e 360 nm c	
relação à concentração de rubreno na formulação	
Figura 59 - Espectros de emissão das composições de rubreno:PFF excitadas a 300 nm	
Figura 60 - Espectros de emissão das composições de rubreno: PFF excitadas a 360 nm	
inguia do Espectido de cimosão das composições de Tabieno.FTT excitadas a 300 mm.	22

Figura 61 - Relação da intensidade de emissão dos picos em 410 nm e 560 nm com
relação à concentração de rubreno e PFF, quando excitados em 300 nm94
Figura 62 - Relação da intensidade de emissão dos picos em 410 nm e 560 nm com
relação à concentração de rubreno e PFF, quando excitados em 360 nm94
Figura 63 - Espectros de emissão das composições de rubreno:PFF em filme excitadas a
360 nm
Figura 64 - Relação da intensidade de emissão com a concentração de sulfato de
quinina97
Figura 65 - Relação da intensidade de emissão com a concentração de PFF97
Figura 66 - Espectro de emissão do sulfato de quinina excitado à 360 nm
Figura 67 - Espectro de emissão do polímero polifluoreno fluorado excitado
à 360 nm 98
Figura 68 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em
função da tensão do dispositivo 100% PFF101
Figura 69 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em
função da tensão do dispositivo 95% PFF e 5% rubreno101
Figura 70 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em
função da tensão do dispositivo 90% PFF e 10% rubreno102
Figura 71 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em
função da tensão do dispositivo 80% PFF e 20% rubreno102
Figura 72 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em
função da tensão do dispositivo 50% PFF e 50% rubreno103
Figura 73 - Esquema do dispositivo excitado eletricamente
Figura 74 – Registro fotográfico do dispositivo com polímero puro excitado eletricamente
em (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V
Figura 75 - Espectros de emissão de todos os dispositivos excitados com 10 volts 106
Figura 76 - Espectros de emissão de todos os dispositivos excitados com 20 volts 107
Figura 77 – Registro fotográfico do dispositivo com 80% PFF e 20% rubreno excitado
eletricamente em (A) 10 V; (B) 20 V; (C) 20 V – início da alteração da coloração, (D) 25 V –
alteração da coloração e (E) 30V – emitindo no azul108
Figura 78 – Coordenadas de cromaticidade110

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Estruturas químicas e bandas de energia proibida ( <i>gap</i> ) de alguns polímer conjugados <sup>[28]</sup>	09
Tabela 2 - Estruturas químicas de dois dos principais polímeros conjugados [41-44]	36
Tabela 3 – Reagentes utilizados e seus respectivos fabricantes	.7
Tabela 4 – Solventes utilizados e seus respectivos fabricantes	18
Tabela 5 - Relações de massa e concentração dos reagentes utilizados na sínte	se
polimérica	19
Tabela 6 – Volume dos solventes utilizados na síntese polimérica	19
Tabela 7 – Relação das proporções de polímero e rubreno na preparação das amostr	as
dopadas	<b>7</b> 0
Tabela 8 - Porcentagem dos elementos químicos na estrutura do polímero 8	2
Tabela 9 – Relação dos picos de deslocamento químico com os respectivos prótons o	sk
estrutura química do polifluoreno fluorado	35
Tabela 10 – Valores de rendimento quântico das amostras dopadas	99
Tabela 11 - Relação dos valores de tensão de limiar, tensão máxima, luminância máxim	a
tensão de luminância máxima e eficiência luminosa dos dispositivos 10	)3
Tabela 12 – Coordenadas de cromaticidade10	)9

#### LISTA DE SIGLAS

Ar Arila

ATR Refletância total atenuada

Al Alumínio

CDCl<sub>3</sub> Clorofórmio deuterado

DTG Primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA)

DRX X-ray Diffraction - Difração de Raios-X

DSC Differential Scanning Calorimetry - Calorimetria Diferencial Exploratória

E<sub>q</sub> Energia de gap

EL Eletroluminescência

eV Elétron-volt

EDX Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy - Espectroscopia de raios-X por

Dispersão em Energia

EML Emissive layer – Camada ativa

ETL Electron transport layer - Camada transportadora de elétron

FTIR Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Infravermelho por transformada

de Fourier

gap Banda de energia

GEM Grupo de Eletrônica Molecular

GPC Gel Permeation Chromatography - Cromatografia de permeação em gel

<sup>1</sup>HRMN Nuclear Magnetic Resonance to Hydrogen - Ressonância Magnética Nuclear

de Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ácido sulfúrico

H<sub>z</sub> Hertz

HCl Ácido clorídrico

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital – Orbital Molecular Ocupado

HTL Hole Transport Layer – Camada Transportadora de Buraco

ITO Indium Tin Oxide – Óxido de Índio-Estanho

IFSC Instituto de Física de São Carlos

IR Espectroscopia no Infravermelho

KBr Brometo de Potássio

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Carbonato de Potássio

kJ/mol Quilo joule por mol

LED Light Emitting Diode - diodo emissor de luz

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Mais baixo orbital molecular

mL/min Mililitros por minuto

min Minutos

mm Milimetros

Mmol Milimol

Mol/L Mol por litro

mbar Milibar

mA Miliampère

Mn Massa molar numérica média

Mw Massa molar ponderada média

Mz Massa molar média

N<sub>2</sub> Gás nitrogênio

Nm Nanômetro

O<sub>2</sub> Gás oxigênio

OLED Organic Light Emitting Diode – diodo orgânico emissor de luz

P(Ph<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pd Tetrakis(triphenylphosphine)palladium

P.A Para análise

PA Trans-poliacetileno

Pani Polianilina

PEDOT:PSS Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)

Pd Paládio

PFF Polifluoreno fluorado

PL Fotoluminescência

PLED Polymer Light Emitting Diode – diodo polimérico emissor de luz

PMT Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PTV Poli(2,5-tiofenovinileno)

PPV Poli(p-fenileno vinileno)

PPP Poli(p-fenileno)

PT Politiofeno

RMN Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

RPM Rotações por minuto

S<sub>n</sub> Estado singleto

T<sub>n</sub> Estado tripleto

Tg Transição vítrea

TGA Análise Termogravimétrica

THF Tetra-hidrofurano

USP Universidade de São Paulo

UV-Vis Ultravioleta-visível

V/s Volts por segundo

#### **LISTA DE SÍMBOLOS**

π Ligação "pi" – orbital molecular ligante

σ Ligação "sigma" – orbital molecular ligante

π\* Ligação "pi" – orbital molecular anti-ligante

σ\* Ligação "sigma" – orbital molecular anti-ligante

μl Microlitro

λ Comprimento de onda (nm)

 $\Omega$  Ohms

p<sub>z</sub> Orbital remanescente

gradA Área da curva de emissão da amostra

gradP Área da curva de emissão do padrão

nA Índice de refração do solvente da amostra

nP Índice de refração do solvente do padrão

V Volts

*X<sub>n</sub>* Grau de polimerização

μm Micrometros

φ<sub>a</sub> Rendimento quântico da amostra

φ<sub>p</sub> Rendimento quântico do padrão

θ Teta

° Graus

°C Graus Celsius

# **SUMÁRIO**

1 INTRODUÇÃO	
2 ESTADO DA ARTE	
2.1 Diodos emissores de luz (LEDs)	22
2.1.1 Diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs)	25
2.2 Polímeros semicondutores	
2.2.1 Polímeros conjugados emissores de luz	33
2.2.2 Reações de síntese para obtenção de polímeros conjugados	38
2.3 Dopagem de polímeros semicondutores	
2.3.1 Dopagem com Rubreno	42
2.4 Trabalhos semelhantes na literatura	44
3 OBJETIVOS	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais utilizados	47
4.2 Métodos	48
4.2.1 Síntese do polímero poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno]	48
4.2.2 Dopagem do polímero	52
4.3 Caracterizações do polímero sintetizado	53
4.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	
4.3.2 Análises térmicas	54
4.3.3 Análises Espectroscópicas	57
4.4 Fabricação dos diodos emissores de luz poliméricos	65
4.4.1 Preparação do substrato	66
4.4.3 Metalização do cátodo	71
4.4.4 Encapsulamento do dispositivo	73
4.5 Caracterizações dos dispositivos eletroluminescentes	73
4.5.1 Caracterização elétrica	74
4.5.2 Caracterização óptica	74
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 Caracterizações do polímero sintetizado	76
5.1.1 Rendimento do processo de síntese polimérica	76
5.1.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	76
5.1.3 Análises térmicas	
5.1.4 Análises Espectroscópicas	80
5.2 Caracterizações dos dispositivos eletroluminescentes	100
5.2.1 Caracterização eletro-óptica	100
5.2.3 Caracterização óptica	
6 CONCLUSÕES	
7 PUBLICAÇÕES	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

# 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos tem crescido o interesse científico e tecnológico em diodos emissores de luz formados a partir de materiais orgânicos como camada ativa, em especial, aqueles formados por polímeros conjugados com propriedades semicondutoras<sup>[1]</sup>.

O primeiro diodo emissor de luz polimérico (PLED) foi demonstrado em 1990 [2-3] por um grupo da Universidade de Cambridge. O dispositivo, montado em um substrato de vidro, foi constituído, basicamente, por um filme de poli(p-vinilenofenileno) (PPV) localizado entre um eletrodo de óxido de índio-estanho (ITO - *Indium Tin Oxide*), que atua como camada injetora de lacunas, e um eletrodo de alumínio, responsável pela injeção de elétrons.

O interesse na formação de diodos emissores de luz poliméricos formados a partir de polímeros conjugados apresentam propriedades de grande interesse, como, fácil processamento de polímeros em solução para formação da camada ativa dos dispositivos, tensões operacionais menores quando comparadas com moléculas de baixa massa molecular, ajuste e alteração da cor de emissão na faixa do ultavioleta visível (UV-Vís) do material polimérico através de processos de copolimerização e dopagem [1,4].

Existem diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais foto- e eletroluminescentes, entre eles algumas classes vem sendo mais estudadas, a saber: poli(p-vinilenofenileno)s, polifluorenos, poli(tiofeno)s, poli(N-vinilcarbazol) e seus derivados [5].

Estudos recentes têm explorado as vantagens dos polifluorenos em relação aos demais polímeros conjugados e comprovam que esta classe apresenta eficiência fotoluminescente e eletroluminescente, estabilidade térmica e elétrica e facilidade de substituição de grupos funcionais na posição C-9 do anel aromático, onde substituintes

volumosos proporcionam maior estabilidade e desempenho de emissão para esses polímeros, pois, pelo efeito estéreo, impedem que a molécula excitada aproxime-se de outra e transfira energia via processo não radiativo [1,6-8, 19, 40, 45-47]. A presença de longos substituintes alifáticos também proporciona um aumento da solubilidade desses polímeros em solventes orgânicos diversos [29,63-64].

As propriedades dos polifluorenos podem ser moduladas de diversas maneiras. Estudos têm utilizado técnicas de copolimerização e dopagem para aumentar a eficiência desses polímeros. <sup>[1,9]</sup>. No caso deste trabalho fez-se uso de ambas as técnicas.

O copolímero escolhido para condução dos estudos apresentados neste trabalho foi o poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno], da classe dos polifluorenos, sintetizado via rota de Suzuki, e dopado com 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (rubreno).

O rubreno foi escolhido como dopante devido a sua estrutura cristalina com características que favorecem suas propriedades de condução eletrônica, sendo muito utilizado como dopante de materiais orgânicos fluorescentes, aplicados em dispositivos emissores de luz <sup>[10,82]</sup>. O rubreno apresenta propriedades de alta eficiência quântica de fotoluminescência, próximo a 100%, e mobilidade eletrônica da ordem de 20 cm².V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> a temperatura ambiente, o que no caso de ser utilizado como dopante de um polímero semicondutor aplicado em dispositivos eletrônicos emissores de luz atua como facilitador no transporte de elétrons através das cadeias poliméricas, facilitando o fluxo da corrente elétrica pelo material <sup>[85-86]</sup>.

O processo de dopagem teve como principal objetivo proporcionar um aumento da eficiência foto- e eletroluminescente do polímero sintetizado utilizado como camada ativa nos diodos emissores de luz poliméricos.

#### **2 ESTADO DA ARTE**

Nesta revisão bibliográfica serão apresentados os principais assuntos relacionados aos diodos emissores de luz, em especial aqueles que apresentam camada ativa emissora formada por materiais poliméricos, desde a estrutura e fabricação dos dispositivos até o mecanismo de funcionamento.

Assuntos referentes aos polímeros conjugados utilizados na construção dos PLEDs, como o processo de síntese e dopagem, também serão abordados.

#### 2.1 Diodos emissores de luz (LEDs)

Diodos são dispositivos eletrônicos formados pela junção física de um semicondutor do tipo "p" com um semicondutor do tipo "n", onde o fluxo de corrente ocorre somente em uma única direção <sup>[14]</sup>.

Semicondutores do tipo p caracterizam-se por serem portadores de lacunas, enquanto os semicondutores do tipo n caracterizam-se por serem portadores de elétrons. Através da junção p-n é criado um potencial elétrico externo com duas polaridades diferentes. Quando se aplica uma diferença de potencial, o terminal positivo deve ser conectado ao semicondutor p e o terminal negativo ao semicondutor p gerando assim a chamada polarização direta. No caso de inversão dos terminais, positivo no lado p e negativo no lado p, ocorre a polarização reversa p A Figura 1 ilustra o que ocorre nos diodos quando não há nenhum potencial aplicado e quando estão polarizados diretamente e inversamente.

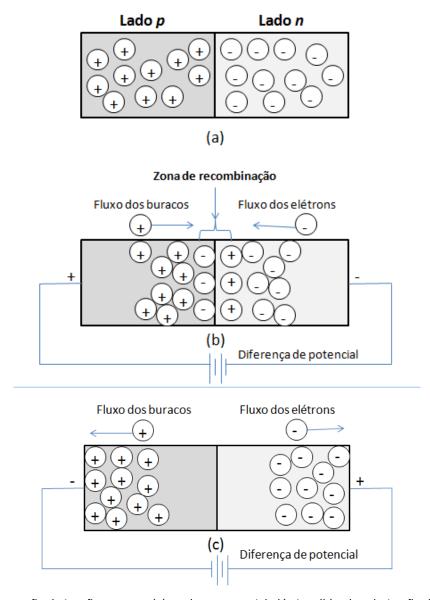


Figura 1 - Representação da junção p-n para (a) nenhum potencial elétrico; (b) sob polarização direta; (c) sob polarização reversa [14].

Quando uma tensão relativamente alta é aplicada sobre um diodo de junção p-n com polarização direta, a luz visível, a radiação infravermelha ou ultravioleta é emitida, essa conversão de energia elétrica em energia luminosa é denominada eletroluminescência e o dispositivo que o produz é denominado diodo emissor de luz  $(LED-Light\ Emitting\ Diode)^{[14]}$ .

Quando uma diferença de potencial é aplicada em um diodo, de modo a gerar uma polarização direta, os elétrons são atraídos em direção à junção no lado n, por onde alguns deles passam ou são "injetados" para o interior do lado p, conforme esquematizado na Figura 2.

Na junção p-n ocorre uma recombinação entre os elétrons, minoritários no lado p, e as lacunas, minoritárias no lado n, gerando uma energia que é liberada na forma de fótons de luz <sup>[14]</sup>.

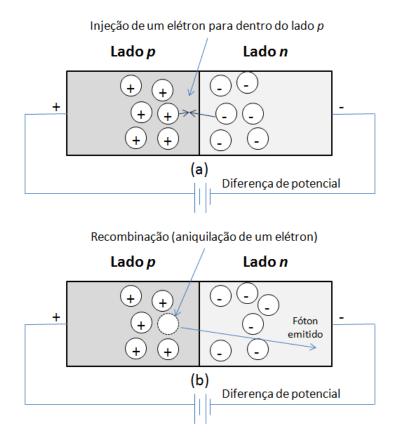


Figura 2 - Diagrama esquemático de uma junção semicondutora p-n com polarização direta mostrando em (a) a injeção de um elétron do lado n para o lado p, e (b) a emissão de um fóton de luz quando esse elétron se recombina com um buraco  $^{[14]}$ .

Os comprimentos de onda da radiação eletromagnética emitidos pelos materiais estão diretamente relacionados com a diferença de energia entre a banda de condução e a banda de valência, também chamado de região proibida (Eg) ou gap do semicondutor, que é característico de cada material <sup>[2]</sup>. Para ampliar as faixas de comprimentos de onda que um determinado material é capaz de emitir, uma das alternativas é a dopagem deste material com outros materiais que possuam gaps diferentes <sup>[14]</sup>.

Os diodos emissores de luz (LEDs) se subdividem em duas grandes classes, os inorgânicos e os orgânicos. Os LEDs constituídos por camadas ativas de materiais orgânicos se subdividem em dois tipos, sendo eles:

- Diodos emissores de luz orgânicos (OLED Organic Light Emitting Diode) –
  possuem pequenas moléculas carbônicas como constituintes da camada ativa do
  dispositivo [14].
- Diodos emissores de luz poliméricos (PLED Polymer Ligh Emitting Diode) –
   possuem polímeros como constituintes da camada ativa do dispositivo [14].

Os diodos emissores de luz poliméricos destacam-se em relação aos diodos emissores de luz orgânicos, pois apresentam propriedades particulares interessantes, como, fácil processamento dos polímeros em solução para formação da camada ativa dos dispositivos, apresentam tensões operacionais menores quando comparadas com moléculas de baixa massa molecular, além da possibilidade de alteração da cor de emissão na faixa do ultavioleta visível (UV-Vís) do material polimérico através de processos de copolimerização e dopagem [1,4].

No caso deste trabalho os diodos confeccionados tratam-se de PLEDs já que possuem como camada ativa um polímero conjugado, o polifluoreno fluorado.

#### 2.1.1 Diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs)

Os dispositivos emissores de luz poliméricos são formados por uma camada ativa polimérica localizada entre um cátodo e um ânodo depositados sobre um substrato de vidro transparente, a fim de possibilitar a passagem da luz gerada pelo processo de eletroluminescência.

Imediatamente acima do vidro é depositada uma fina camada do ânodo, sendo comumente utilizado o óxido de índio e estanho (ITO), formado por meio da dopagem de 90% de óxido de índio (InO<sub>3</sub>) e 10 % de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), o qual é um semicondutor tipo p, atuando como injetor de lacunas <sup>[4]</sup>. Os filmes de ITO apresentam transmitância óptica em torno de 90% <sup>[15,16]</sup>, resistência de folha de 15  $\Omega$ / $\Box$  <sup>[15,16]</sup> e função trabalho na faixa de 4,5 a 5,3 eV <sup>[15,16]</sup>. A variação da porcentagem de óxido de índio ou de óxido de estanho na composição final do ITO podem conferir propriedades de resistência de folha e transmitância diferentes das citadas anteriormente <sup>[16]</sup>.

A fim de ilustrar as intersecções entre as camadas do cátodo e do ânodo, a Figura 3 exemplifica um dispositivo fabricado sobre um substrato de vidro com dimensões de (25 x 25) mm, com a camada de ITO corroída na geometria retangular de 10,0 mm de comprimento e 3,0 mm de largura, e uma camada de cátodo depositadas nas mesmas medidas, porém em direções opostas, proporcionando a formação de uma área ativa na intersecção do cátodo com o ânodo de 9 mm². Os dispositivos fabricados neste trabalho foram construídos com as mesmas medidas ilustradas.

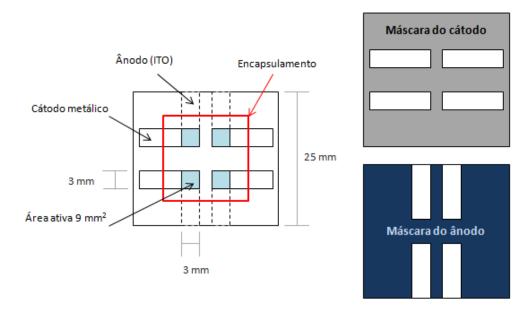


Figura 3 – Ilustração das máscaras utilizadas para a formação das camadas de cátodo e de ânodo e do dispositivo formado pela intersecção de ambas as camadas.

Para facilitar o processo de injeção de lacunas, utiliza-se ainda de uma camada transportadora de lacunas (HTL), neste caso utilizou-se o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno) conhecido como PEDOT:PSS, que atua na interface entre o ITO e a camada ativa de polímero e é depositada diretamente sobre a camada de ITO [17].

O material polimérico emissor é depositado sobre a camada transportadora de lacunas, formando um filme fino que idealmente deve apresentar espessura uniforme entre 80 e 300 nanômetros <sup>[18]</sup> e baixa rugosidade superficial <sup>[18]</sup>. Acima da camada ativa é depositada a camada do cátodo, sendo o Al, Mg ou Ca alguns dos mais indicados <sup>[18,19]</sup>. Após serem depositadas todas as camadas do dispositivo este é selado com uma placa, geralmente de vidro, para evitar a degradação do polímero em contato com o oxigênio,

com os raios UV e com a umidade <sup>[14,29]</sup>. A Figura 4 ilustra a os diodos emissores de luz poliméricos e suas respectivas camadas.

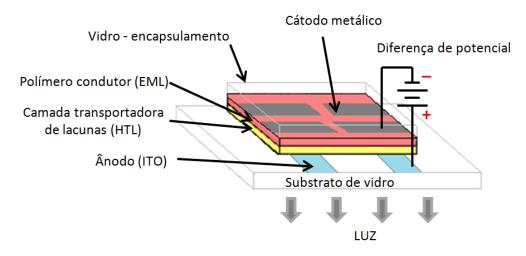


Figura 4 - Representação do dispositivo montado em camadas com a aplicação da diferença de potencial entre o cátodo (-) e o ânodo (+).

O processo de emissão de um PLED ocorre por meio da conversão da energia elétrica em luminosa e para que esse processo ocorra é necessário que elétrons sejam introduzidos na banda de condução ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) <sup>[18]</sup> do polímero conjugado ao mesmo tempo em que são produzidos estados desocupados na banda de valência ou HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) <sup>[18]</sup>, gerando a formação de lacunas, de forma a permitir que os éxcitons decaiam da banda de condução para a banda de valência, onde a energia liberada neste processo se dá pela emissão de um fóton de luz. A diferença entre a energia de nível LUMO e a energia de nível HOMO é chamada de região proibida (*Eg*) ou *gap* e trata-se de uma característica intrínseca do semicondutor, que definirá o comprimento de onda emitido pelo material <sup>[2]</sup>.

O fenômeno da emissão de energia luminosa a partir do decaimento do éxciton é denominado de eletroluminescência quando a excitação é provocada pela aplicação de uma diferença de potencial e de fotoluminescência quando a excitação é induzida por fótons de alta energia (ultravioleta) [2,20-21].

#### 2.2 Polímeros semicondutores

As cadeias poliméricas são formadas por uma sequencia de unidades repetitivas denominadas meros, unidos por ligações covalentes, que são altamente direcionais, resultantes do compartilhamento cooperativo dos elétrons de valência entre dois átomos adjacentes, dando origens às macromoléculas poliméricas [14].

No caso dos polímeros semicondutores, a estrutura da cadeia apresenta alternância de ligações simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ), como representado na Figura 5, esta conjugação permite que seja criado um fluxo de elétrons, conferindo ao material as características de um semicondutor, sendo, portanto a ligação  $\pi$  a responsável por tais propriedades <sup>[22]</sup>. Aos polímeros cujas cadeias apresentam alternância de ligações simples e duplas denomina-se polímeros conjugados.

Figura 5 - Exemplo do poli(acetileno) onde em (a) está representada a conformação das ligações conjugadas e em (b) estão representadas as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  presentes na dupla ligação carbono-carbono.

Cada ligação dupla contém uma ligação "sigma" ( $\sigma$ ) que forma uma ligação química forte e uma ligação "pi" ( $\pi$ ) menos fortemente localizada, e por isso mais fraca<sup>[14]</sup>.

Os carbonos que compõem as cadeias poliméricas possuem em seu estado fundamental a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo que os elétrons de valência que participam das ligações químicas são aqueles que se localizam na segunda camada da distribuição eletrônica, ou seja, nas camadas 2s e 2p. Esses elétrons de valência em seu estado excitado podem sofrer hibridizações do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou sp, sendo que a mais comum é a hibridização  $sp^3$ , onde cada átomo de carbono forma quatro ligações simples  $(\sigma)$ .

No caso dos polímeros conjugados, a configuração eletrônica de menor energia é aquela em que o átomo de carbono apresenta três orbitais sp², onde são formadas três

ligações  $\sigma$ , e um orbital  $p_z$  remanescente, que se localiza perpendicularmente ao plano que contém os três orbitais híbridos sp<sup>2</sup> [19]. A sobreposição desses dois orbitais  $p_z$  de átomos de carbono adjacentes leva à formação de uma ligação  $\pi$ , como ilustrado na Figura 6.

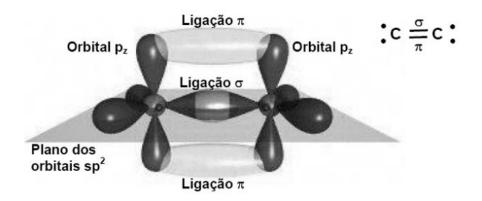


Figura 6 - Formação das ligações de cada orbital em um polímero conjugado [19].

Estes orbitais  $p_z$  sobrepostos geram a delocalização das ligações  $\pi$  estendendo-se ao longo de toda a cadeia polimérica, formando um sistema regularmente alternado entre ligações simples e duplas, chamado de sistema  $\pi$ -conjugado delocalizado <sup>[23,24]</sup>. A estrutura de ligações simples e duplas alternadas é necessária mas não é suficiente para o estabelecimento de um sistema conjugado, pois outras condições precisam ser satisfeitas, tais como a planaridade, uma vez que grandes torções angulares entre as ligações diminuem a delocalização interrompendo a conjugação do sistema  $\pi$ -conjugado <sup>[25]</sup>.

A alternância nas distâncias entre os átomos forma um orbital ligante e outro antiligante. Na ligação dupla entre carbonos adjacentes são formados quatro orbitais, os orbitais ligantes  $\sigma$  e  $\pi$  e os orbitais antiligantes  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ . No estado fundamental, de menor energia, cada orbital ligante pode comportar dois elétrons com spins opostos, enquanto que os orbitais antiligantes permanecem vazios, apresentando uma configuração mais estável [18,26].

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia, o orbital sigma ligante ( $\sigma$ ), e o orbital molecular desocupado de menor energia, o orbital sigma antiligante ( $\sigma$ \*), é maior do que a diferença de energia entre o orbital ( $\pi$ ) ligante e o orbital ( $\pi$ \*) antiligante [26], conforme o esquema apresentado na Figura 7.

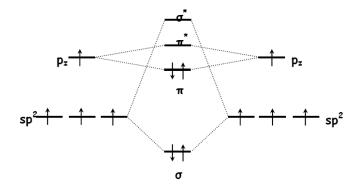


Figura 7 - A sobreposição dos orbitais sp<sup>2</sup> e p<sub>z</sub>, que formam a dupla ligação, provoca a formação de dois novos orbitais de níveis energéticos diferentes <sup>[27]</sup>.

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa os orbitais ligante ( $\pi$ ) e anti-ligante ( $\pi^*$ ) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda todos os estados eletrônicos desocupados, estas bandas são chamadas de banda de valência e banda de condução <sup>[18]</sup>, respectivamente. Os limites das bandas de valência e de condução são chamados de HOMO (maior orbital molecular ocupado) e LUMO (menor orbital molecular desocupado) respectivamente. Os valores da diferença de energia entre os níveis HOMO e LUMO são característicos de cada material, sendo, materiais condutores (Eg < 1eV), semicondutores (1 < Eg < 5eV) e isolantes (Eg > 5eV).  $^{[2]}$ .

A diferença de energia entre os orbitais ligante ( $\pi$ ) e anti-ligante ( $\pi^*$ ) do polímero conjugado é o que define a faixa de radiação eletromagnética emitida pelo material, pois diferentes gaps de energia interagem de forma distinta com os comprimentos de onda da radiação eletromagnética, gerando respostas emissivas diferentes de material para material [29]. Não só o gap de energia entre estes orbitais são relevantes na definição da faixa de radiação emitida pelo material, a estrutura química das cadeias e o comprimento da conjugação também são fatores de alta relevância [29].

A representação da região proibida dos materiais é ilustrada na Figura 8, onde o valor de energia para os diferentes tipos de materiais fica evidenciado.

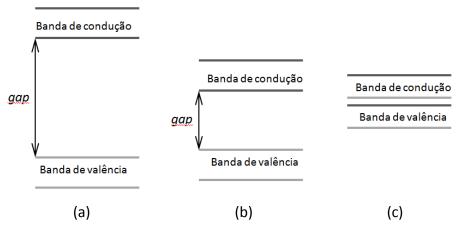


Figura 8 - Níveis energéticos de materiais: (a) isolante; (b) semicondutor; (c) condutor  $^{[14]}$ .

A Figura 9 representa o diagrama das bandas de energia para as estruturas de filmes finos em dispositivos orgânicos emissores de luz  $^{[18,\,20]}$ .

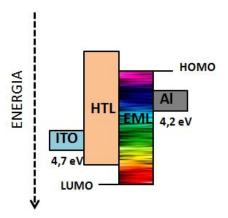


Figura 9 – Diagrama de bandas de energia para a estrutura ITO/HTL/EML/AL  $^{[18,\,20]}$ .

A Tabela 1 mostra alguns polímeros e as respectivas estruturas químicas e *gaps* de energia.

Tabela 1 - Estruturas químicas e bandas de energia proibida (gap) de alguns polímeros conjugados  $^{[28]}$ .

Polímero	Fórmula	gap (eV)
<u>Trans-poliacetileno (PA)</u>	$\begin{bmatrix} \\ \\ \end{bmatrix}_n$	1,5
Poli(2,5-tiofenovinileno) (PTV)	s n	1,8
<u>Politiofeno (PT)</u>	s n	2,0
Polifluoreno (PF)	R R n	2,3
Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)		2,5
Poli(p-fenileno) (PPP)		3,0
<u>Polianilina (Pani)</u>	NH n	3,2

As propriedades essenciais de um sistema  $\pi$ -conjugado que diferenciam os polímeros conjugados dos convencionais formados somente por ligações  $\sigma$  são, o gap eletrônico característico de semicondutores, a facilidade de oxidação e redução das moléculas poliméricas, usualmente através da transferência de carga com um átomo ou molécula dopante, produzindo um polímero condutor, e a alta densidade de cargas na banda de condução que permite uma grande mobilidade dos portadores de carga  $^{[28]}$ .

#### 2.2.1 Polímeros conjugados emissores de luz

Os primeiros trabalhos sobre condução eletrônica em polímeros conjugados datam de 1970 <sup>[29-31]</sup>, sendo que a eletroluminescência em polímeros foi relatada pela primeira vez em 1987 quando C. Tang e S. VanSlyke apresentaram o primeiro dispositivo emissor de luz baseado em materiais orgânicos <sup>[29,32,33]</sup>.

Toda e qualquer forma de emissão de luz é chamada de luminescência, exceto quando a emissão ocorre devido ao aquecimento do material a altas temperaturas, evento denominado incandescência. Denomina-se eletroluminescência (EL) a emissão de comprimentos de onda de um material semicondutor quando submetido a uma tensão e fotoluminescência (PL) a emissão de comprimentos de onda cuja fonte energética são fótons de alta energia (ultravioleta) absorvidos pelo material [2,21].

Os polímeros conjugados, com o sistema de elétrons  $\pi$  delocalizados, vêm sendo utilizados como camada ativa emissora de luz em dispositivos eletroluminescentes. O interesse do uso desses materiais em PLEDs é devido às múltiplas possibilidades de estruturas químicas que esses polímeros são capazes de assumir, originando diferente compostos, onde cada diferente estrutura química confere ao material novas propriedades, capazes de combinar estruturas e filmes finos diferentes a fim de alcançar propriedades especificas  $^{[18,28]}$ .

Essa flexibilidade nas formas de preparação de estruturas é particularmente interessante no caso de polímeros eletroluminescentes para os quais pequenas alterações nas rotas de síntese podem gerar materiais com diferentes estruturas químicas, que por sua vez podem apresentar alterações das faixas de absorção e/ou emissão nas regiões do espectro eletromagnético [5,3,27,34-35].

A incidência da radiação eletromagnética nos polímeros conjugados provoca reações de nível atômico nesses materiais. As ligações  $\pi$  delocalizadas dão origem a bandas de energia, que podem se encontrar no estado fundamental ou excitado. Os estados fundamentais e excitados de uma molécula são subdivididos em diversos níveis vibracionais e estes por sua vez se subdividem em inúmeros níveis rotacionais  $^{[19,36]}$ . A energia total de uma molécula é a soma das energias de ligação eletrônica, vibracional e rotacional  $^{[36]}$ . A Figura 10 representa os níveis energéticos associados a estas energias.

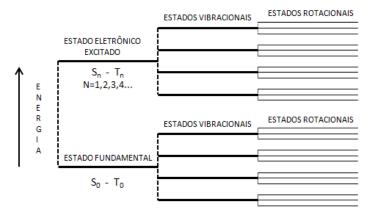


Figura 10 - Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia, onde uma molécula pode se encontrar [19].

O conhecimento das propriedades fotofísicas e semicondutoras dos polímeros conjugados são importantes para o estudo das aplicações desses materiais em dispositivos eletroativos. Os mecanismos de injeção, transporte e recombinação de elétrons e lacunas nos dispositivos eletroluminescentes, em particular quando a camada ativa é um polímero emissor de luz, são possíveis devido à presença de conjugação nesses materiais, promovendo a emissão de luz <sup>[28]</sup>. O desempenho desses dispositivos está diretamente ligado às suas propriedades fotofísicas e semicondutoras <sup>[28,38]</sup>.

As características fotofísicas dos materiais poliméricos podem ser analisadas através da interação das moléculas do polímero com a radiação eletromagnética, onde as moléculas constituintes do material são excitadas eletronicamente [28].

O estado eletrônico de uma molécula pode ser designado como estado singleto  $(S_n)$  e estado tripleto  $(T_n)$ , onde n=0,1,2,3,... sendo que quando n=0 a molécula está no estado eletrônico fundamental, quando n>0 está no estado eletrônico excitado [19].

As transições eletrônicas em uma molécula podem envolver diversos estados eletrônicos e podem são representadas pelo diagrama de Jablonski, (Figura 11) [36-38].

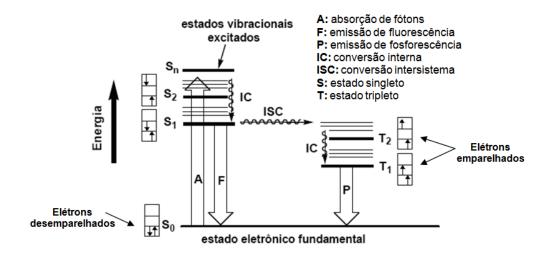


Figura 11 - Diagrama de Jablonski com a representação dos fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas <sup>[19,38]</sup>.

Quando uma molécula, que se encontra no estado fundamental singleto, sofre interação com a radiação eletromagnética absorvendo parte da radiação, transições eletrônicas ocorrem e os elétrons são excitados para estados eletrônicos de maior energia [38].

Para que essa molécula que agora se encontra no estado excitado retorne ao estado de menor energia, mecanismos de desativação são acionados <sup>[38]</sup>. O excesso de energia de uma molécula excitada pode ser dissipado através de processos intramoleculares e intermoleculares, na forma de emissão radiativa ou não radiativa <sup>[38]</sup>. Processos não radiativos promovem a relaxação vibracional, porém as moléculas permanecem no mesmo estado excitado, não havendo decaimento energético, enquanto no processo radiativo ocorre o decaimento energético de um estado excitado para o estado fundamental com emissão de um fóton <sup>[38,39]</sup>.

São considerados processos de emissão radiativa, fluorescência, processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins, e fosforescência, processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de multiplicidades de spins diferentes, e processo de emissão não radiativa, liberação de calor para o ambiente [38].

Os elétrons presentes nos orbitais  $\sigma$  necessitam de maior energia para serem excitados do que aqueles que se encontram em orbitais  $\pi$ , conforme ilustrado na Figura 7. A faixa de radiação do UV-Visível promove transições eletrônicas em níveis menores de

energia, como é o caso das transições  $\pi \to \pi^*$ . Os grupamentos da estrutura da molécula susceptíveis à radiação na região do UV-Vis são chamados de cromóforos <sup>[40]</sup>.

Existem diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais eletroluminescentes, sendo alguns dos principais, os poli(p-vinilenofenilenos)  $^{[18,41-42]}$  e os polifluorenos  $^{[42-44]}$ , cujas estruturas químicas estão apresentadas na Tabela 2.

Polímero

Fórmula

Poli(p-fenilenovinileno) (PPV)

Polifluorenos

Tabela 2 - Estruturas químicas de dois dos principais polímeros conjugados [41-44].

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência do material, como no caso da presença de longos substituintes alifáticos em moléculas cromóforas, por exemplo, que pelo efeito estéreo impedem que a molécula excitada aproxime-se de outra e transfira energia via processo não radiativo [19,40,45-47].

A análise da emissão de fluorescência de determinado sistema envolve todos os processos fotofísicos possíveis que uma molécula pode sofrer e as respectivas taxas de ocorrência desses processos através de uma grandeza denominada rendimento quântico de emissão <sup>[28]</sup>, o qual será descrito no tópico a seguir em 2.2.1.1.

#### 2.2.1.1 Rendimento quântico

O rendimento quântico de fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos através da fluorescência e o número de fótons absorvidos [47-48]. A quantidade de fótons emitidos pelo material dificilmente é a mesma quantidade de fótons absorvidos, porém quanto mais próxima for essa quantidade, maior é o rendimento quântico do

material <sup>[49]</sup>. Os valores de rendimento quântico, juntamente com dados de luminescência, permitem avaliar até mesmo o grau de pureza do material <sup>[49]</sup>.

O método comparativo de Williams *et al.* <sup>[47]</sup>, para determinação do rendimento quântico, envolve o uso de um padrão bem caracterizado, cujo valor de rendimento quântico é conhecido. A razão de intensidade de fluorescência integrada das soluções do padrão e da amostra sob condições idênticas resulta na razão dos valores de rendimento quântico <sup>[47-48]</sup>.

O cálculo do rendimento quântico fluorescente pode ser obtido por meio da seguinte equação (1) [49-50].

$$\phi_a = \phi_p \times \frac{qradA}{qradP} \times \frac{n^2_A}{n^2_P}$$
 (1)

Onde  $\phi_a$  corresponde ao rendimento quântico da amostra e  $\phi_p$  do padrão, gradA e gradP, por sua vez correspondem à área sob a curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação e n corresponde ao índice de refração do solvente no qual a solução da amostra e o padrão foram preparados. O índice de refração só é utilizado se as soluções estiverem em solventes diferentes [19].

## 2.2.1.2 Polímeros conjugados contendo grupo fluoreno

A estrutura do polifluoreno, representada na Figura 12, e de seus derivados, normalmente com substituições na posição 9 do anel, formam uma classe de polímeros conjugados que emitem na região azul do espectro eletromagnético [44,51].

Essa classe de polímeros apresenta propriedades elétricas e ópticas interessantes principalmente visando à aplicação desses polímeros em dispositivos emissores de luz [28-29,52-53].

Algumas das principais propriedades são, a grande estabilidade química, térmica e oxidativa  $^{[5,54-58]}$ , alto rendimento quântico de fluorescência tanto em solução quanto no estado sólido  $^{[57]}$ , ampla gama de estruturas possíveis de serem sintetizadas além das diversas possibilidades de substituição dos hidrogênios ligados ao carbono da posição 9 do anel, por grupos de radicais orgânicos ( $C_nH_{2n+1}$ ) que não afetam significativamente as

interações eletrônicas existentes entre os anéis aromáticos e promovem significativo aumento da solubilidade em diversos solventes orgânicos <sup>[29,63-64]</sup> e da resistência aos ataques oxidativos <sup>[62-63]</sup>, além de promoverem a ampliação das faixas de emissão em diferentes regiões do espectro eletromagnético, pois a cor da emissão depende diretamente da estrutura do polímero <sup>[51,56,58-61]</sup>.

Figura 12 - Estrutura química do polifluoreno (R1 = R2 = H) indicando a posição 9 da estrutura onde podem ser efetuadas substituições dos radicais.

## 2.2.2 Reações de síntese para obtenção de polímeros conjugados

Para a síntese dos polímeros conjugados existem basicamente duas rotas sintéticas que envolvem união direta entre unidades aromáticas, são elas as rotas de acoplamento de Yamamoto [5,65-66] e de Suzuki [5,67-71], esquematizadas na Figura 13.

Na rota de Yamamoto a reação ocorre com o acoplamento de arilas halogenadas em presença de um reagente contendo níquel. Se os monômeros forem iguais ( $Ar_1 = Ar_2$ ) será formado um homopolímero, porém se forem diferentes será formado um copolímero aleatório. Já na reação de Suzuki, o acoplamento ocorre entre arilas organoboronadas e arilas halogenadas em reação catalisada por composto de paládio. Se as arilas ( $Ar_1 = Ar_2$ ) forem iguais o acoplamento fornecerá um homopolímero, se forem diferentes, será obtido um copolímero perfeitamente alternado <sup>[28]</sup>.

$$X - Ar_1 - X + X - Ar_2 - X \xrightarrow{\text{COD}} - [Ar_1]_{\overline{x}} - [Ar_2]_{\overline{x}}$$
Bipiridilo

$$Ar_1 - X + X - Ar_2 - X \xrightarrow{\text{DMF}} Ar_2 = [Ar_1]_{\overline{x}} - [Ar_2]_{\overline{x}}$$

$$B(RO_2) - Ar_1 - B(RO_2) + X - Ar_2 - X \xrightarrow{Pd(0)} -[Ar_1 - Ar_2]_{\overline{n}} B$$

$$H_2O$$
Tolueno

Figura 13 - Esquema da síntese de polímeros conjugados. A) Rota de Yamamoto. B) Rota de Suzuki [5,28].

#### 2.2.2.1 Rota de Suzuki

Em síntese orgânica, a reação de acoplamento de Suzuki se encontra entre os métodos mais utilizados para sintetizar polímeros e copolímeros conjugados com propriedades condutoras com foco no desenvolvimento de novos materiais poliméricos para utilização em dispositivos poliméricos eletroluminescentes [70-75].

Na rota de acoplamento de Suzuki primeiramente o complexo de paládio sofre oxidação e insere-se entre a arila e o halogênio (Ar-Pd(II)-X) formando um composto intermediário organopaládio, o qual, na presença de uma solução básica, perde o halogênio que é substituído por uma hidroxila. Este grupo hidroxila, por sua vez, irá reagir com o composto aromático boronado, formando o composto B(OH)<sub>4</sub>, e ligando assim essa nova arila ao composto de paládio. O complexo de paládio contendo as duas arilas sofre redução e é eliminado, acoplando assim as duas arilas (Ar-Ar') <sup>[73]</sup>, como ilustrado no esquema da Figura 14.

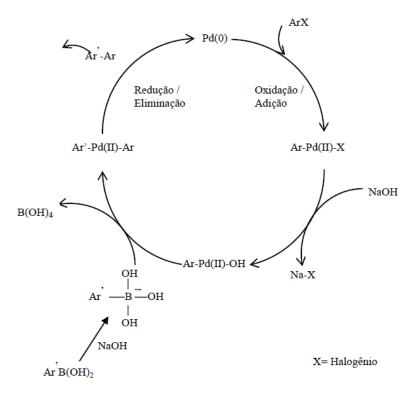


Figura 14 - Esquema das etapas da reação de Suzuki [73].

A fim de promover um aumento do rendimento da reação, por meio da melhor interação entre as fases do sistema reacional, constituído pelas fases aquosa (solução básica aquosa) e orgânica (demais reagentes dissolvidos em solvente orgânico), o sistema permanece hermeticamente fechado e é adicionado à reação um agente transferidor de fases, que pode ser um sal quaternário de amônio, o Aliquat 336®, que atua como surfactante, facilitando na migração dos reagentes da fase aquosa para a fase orgânica [76-78].

Uma das principais vantagens dessa reação refere-se aos subprodutos inorgânicos que não apresentam toxicidade e são facilmente separados e removidos do produto final [72]

## 2.3 Dopagem de polímeros semicondutores

Estudos apontam que a dopagem de polímeros conjugados com outros materiais orgânicos, que também possuem propriedades de condução de elétrons através da

presença de ligações duplas em suas cadeias, pode aumentar a condutividade eletrônica do material devido à presença do dopante entre as moléculas do polímero, atuando como facilitador no transporte de carga entre as cadeias poliméricas, já que a interação entre o dopante e o polímero é somente de natureza física, ou seja, o dopante não reage quimicamente com o polímero semicondutor [79-80].

A interação entre as cadeias do polímero e do dopante, para que seja possível o processo de transferência de energia entre eles, ocorre por meio de interações fracas do tipo dipolo [81].

O mecanismo que descreve a transferência de energia entre dois cromóforos é chamado de transferência de energia por ressonância Förster (FRET)<sup>[81]</sup>. A transferência de energia pode ser radiativa ou não radiativa e depende da distância entre os grupos cromóforos de cada material <sup>[81]</sup>.

A transferência não radiativa de energia ocorre entre um doador no estado excitado e um receptor no estado fundamental. A transferência de energia não altera a multiplicidade de spin, portanto processos de transferência entre moléculas com multiplicidade de spin diferentes são possíveis [81]. Assim, a transferência de energia pode ocorrer a partir de um cromóforo excitado no primeiro estado singlete para outro cromóforo excitado em qualquer estado singlete ou triplete [81].

O processo de transferência de energia por ressonância pode ocorrer entre moléculas idênticas, contanto que haja uma sobreposição do espectro de emissão e o espectro de absorção dos cromóforos, ou diferentes [81].

Em sistemas dopados, por se tratarem de dois materiais que apresentam propriedades de absorção e emissão da radiação eletromagnética, é importante conhecer as faixas específicas tanto de absorção quanto de emissão de cada um dos materiais para que seja possível avaliar as possíveis interações entre o polímero semicondutor e o dopante.

Algumas interações possíveis de ocorrer seriam processos de reabsorção da radiação emitida pelas moléculas poliméricas e dopantes, ou seja, o fóton emitido por um dos materiais seria absorvido pelo outro e dissipado na forma de calor e não seria observado no meio externo [28].

Outros processos que poderiam ser observados seriam um aumento da intensidade de absorção e/ou emissão, no caso das regiões de absorção e emissão dos dois materiais coincidirem ou se intercalarem. Caso os materiais na forma pura apresentem respostas emissivas em diferentes faixas do espectro eletromagnético, quando dopados pode haver um deslocamento da faixa de absorção e/ou emissão do espectro eletromagnético.

No caso deste trabalho utilizou-se o 5,6,11,12—tetrafenilnaftaceno (rubreno) como dopante do polímero sintetizado, cuja explanação sobre o material será abordada no tópico 2.3.1.

## 2.3.1 Dopagem com Rubreno

O rubreno, 5,6,11,12–tetrafenilnaftaceno, é um composto orgânico tetrafenil derivado do tetraceno, Figura 15, de estrutura cristalina com características que favorecem suas propriedades de condução eletrônica, devido a presença de ligações  $\pi$  conjugadas, muito utilizado como dopante de materiais orgânicos fluorescentes, aplicados em dispositivos emissores de luz  $^{[10,82]}$ .

Figura 15 - Estrutura do rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno).

Estudos comparativos entre a estrutura molecular do rubreno e do tetraceno apontam que a presença dos grupos fenila na estrutura do rubreno provoca uma torção da molécula, diferindo da estrutura planar do tetraceno, grupo quaterfenila, podendo apresentar duas conformações de sua cadeia, torcida (Figura 16 (a)) e planar (Figura 16

(b)) [11,83]. O tipo de isômero molecular do rubreno, quando estudado na forma de filme fino, apresenta diferentes comportamentos, influenciando de maneira significativa no espectro de emissão do material, onde, de acordo com estudos apresentados, o isômero planar contribui apenas em 10% no processo de emissão e o isômero torcido contribui com 90%, quando estudada uma mistura dos isômeros, pois sua estrutura torcida apresenta-se energeticamente favorável ao processo radiativo de emissão [83].

Os estudos revelam que os espectros do rubreno apresentam um deslocamento de aproximadamente 50 nm em relação ao tetraceno, em direção a comprimentos de onda da faixa do vermelho, sendo este fato atribuído à presença dos grupos fenila na estrutura do rubreno, que provocariam uma desestabilização do orbital molecular HOMO [11]

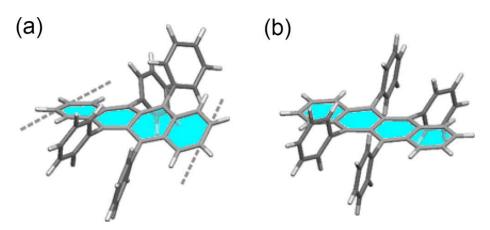


Figura 16 – (a) Estrutura torcida do rubreno; (b) estrutura planar do rubreno [83].

A fotoexcitação de compostos derivados do tetraceno induz a ocorrência de processos de transferência de energia intra e intermolecular, resultando em elevada fluorescência, possibilitando a sua aplicação como dopantes [84].

Estudos indicam que o rubreno apresenta uma mobilidade eletrônica da ordem de 20 cm².V⁻¹.s⁻¹ a temperatura ambiente, o que no caso de ser utilizado como dopante de um polímero semicondutor aplicado em dispositivos eletrônicos emissores de luz atuaria como facilitador no transporte de elétrons através das cadeias poliméricas, facilitando o fluxo da corrente elétrica pelo material [85-86].

Quanto às propriedades fotoluminescentes do rubreno, é sabido que apresenta uma absorção intensa em 300 nm e absorção de menor intensidade em torno de 360 nm,

correspondentes às transições  $\pi$ - $\pi$ \* dos grupos fenila, e banda com estrutura fina vibrônica entre 420 nm e 570 nm, aproximadamente, correspondente às transições  $\pi$ - $\pi$ \* do grupo tetraceno <sup>[84]</sup>. A fotoluminescência ocorre na faixa entre 520 e 570 nm, correspondente à emissão do tetraceno, porém esta faixa pode variar de acordo com o comprimento de onda de excitação <sup>[84-85]</sup>.

## 2.4 Trabalhos semelhantes na literatura

Na literatura foi localizado somente um artigo onde o mesmo polímero adotado na condução dos estudos deste trabalho foi utilizado, porém foram estudadas somente suas propriedades de fotoluminescência <sup>[44]</sup>. O referido trabalho indica o comprimento de onda de máxima absorção do polímero em 348 nm e de máxima excitação em 400 nm, com rendimento quântico de 69%, e a temperatura de transição vítrea do material de 34°C <sup>[44]</sup>.

Um artigo cujo polímero abordado é semelhante ao utilizado neste trabalho, variando apenas a quantidade de flúor no grupo fenileno, neste caso com dois elementos flúor na estrutura, é aplicado como camada ativa de diodos emissores de luz poliméricos. O artigo indica o comprimento de onda de máxima absorção do polímero entre 361 nm e 364 nm e de máxima excitação entre 403 nm e 411 nm com rendimento quântico de 73%<sup>[87]</sup>. As propriedades eletro-ópticas do polímero foram avaliadas e indicam resultados de tensão de limiar de 5,9 V, luminância máxima de 61 cd/m² medida em 12 V, eficiência luminosa de 0,092 cd/A, máximo comprimento de onda de emissão em 412 nm e coordenadas de cromaticidade de 0.17, 0.13 <sup>[87]</sup>.

Como não foram localizados na literatura estudos próximos ao apresentado, com polímero de mesma estrutura polimérica, não foi possível referenciar algumas características avaliadas neste trabalho, como por exemplo, a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade do polímero sintetizado. De um modo geral, foi possível obsevar que para diversos tipos de polifluorenos, com variações nas ramificações na posição C-9 e com diversas formas copoliméricas são estruturas que apresentam temperaturas de fusão na faixa entre as temperaturas de 140°C e 170°C e podem apresentar grau de

cristalinidade variados, até valores próximos de 50% <sup>[88-91]</sup>. Não foi localizado nenhum estudo feito da dopagem do poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno] com o rubreno ou outros dopantes.

## **3 OBJETIVOS**

Esse trabalho teve como objetivo estudar a influência da presença do dopante, 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (rubreno), na emissão de luz do poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno] quando aplicado como camada ativa em diodos emissores de luz. Para cumprir este objetivo foram propostas as seguintes etapas:

- Síntese do polímero semicondutor via Rota de Suzuki;
- Caracterização do polímero sintetizado através das técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), análises térmicas de DSC e TGA, análises espectroscópicas no infravermelho (IR), espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹HRMN) e espectroscopia no UV-Visível;
- Caracterização das misturas de poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno]
   contendo diferentes proporções em massa de 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno
   (rubreno) por espectroscopia de absorção e fotoluminescência no UV-Visível em
   solução e em filme;
- Preparação dos dispositivos contendo diferentes proporções em massa de poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno] e rubreno como camada ativa;
- Caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos, por meio do levantamento da curva de densidade de corrente em função da tensão, espectros de eletroluminescência, coordenadas de cromaticidade e caracterização visual através de fotografias.

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na síntese do polímero e na preparação dos dispositivos, além dos equipamentos utilizados na fabricação e nas caracterizações químicas, físicas, térmicas e espectroscópicas do polímero e das dopagens e nas caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos.

Serão apresentados ainda os procedimentos e as etapas de síntese do polímero semicondutor, composição das dopagens, fabricação dos dispositivos e as técnicas utilizadas para a caracterização dos PLEDs.

## 4.1 Materiais utilizados

Utilizaram-se os seguintes reagentes e solventes obtidos comercialmente.

Tabela 3 – Reagentes utilizados e seus respectivos fabricantes.

<u>REAGENTE</u>	<u>FABRICANTE</u>	
5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (rubreno)	Sigma Aldrich, 98%	
(9,9 – dioctilfluoreno – 2,7 – ácido diborônico)	Sigma Aldrich, 96%	
(1,4 –dibromo – 2 – fluorbenzeno)	Acros Organics, 99+%	
Ácido fenilborônico	Sigma Aldrich, 97 %	
Carbonato de Potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Casa Americana, P.A	
Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS)	Sigma Aldrich	
Tetrakis (trifenil-fosfina) - Paládio (C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> P <sub>4</sub> Pd)	Acros Organics, 99%	
Vidro com ITO com resistência de folha de aproximadamente 15 ohms/ cm²	Displaytech / Delta	

Tabela 4 – Solventes utilizados e seus respectivos fabricantes.

<u>SOLVENTE</u>	<u>FABRICANTE</u>	
Aliquat® 336 - Cloreto de Tricaprililmetilamônio	Sigma Aldrich	
Clorofórmio	Casa Americana, P.A	
Clorofórmio deuterado	Merck, 99,8%	
Clorofórmio espectrométrico	Tedia / Sigma Aldrich	
Diclorometano	Casa Americana, P.A	
Metanol	Casa Americana, P.A	
Peróxido de hidrogênio	Synth, 50 %	
Tolueno	Synth, 99,5 %	
Tetra-hidrofurano (THF)	Sigma Aldrich, 99 %	

#### 4.2 Métodos

Na fase experimental foram conduzidas primeiramente, a síntese do polímero semicondutor e suas caracterizações, a dopagem do polímero com o rubreno e a caracterização das misturas em solução, seguidas da montagem e caracterização elétrica e óptica dos dispositivos eletroluminescentes.

# 4.2.1 Síntese do polímero poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-alt-1,4-fluorfenileno]

O polímero semicondutor foi sintetizado por meio da reação de acoplamento via rota de Suzuki, cuja formulação foi baseada em estudos desenvolvidos e testados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa <sup>[86]</sup>.

O polímero sintetizado, designado como polifluoreno fluorado (PFF), pertence à classe dos fluorenos, formado a partir dos monômeros fluoreno (9,9 – dioctilfluoreno –

2,7 – ácido diborônico) e fluorbenzeno (1,4 – dibromo – 2 – fluorbenzeno), cujas estruturas estão representadas na Figura 17.

$$(HO)_{2}B \xrightarrow{\qquad \qquad \qquad } H_{17}C_{8} \xrightarrow{\qquad } C_{8}H_{17} \xrightarrow{\qquad \qquad } Br \xrightarrow{\qquad \qquad } F \xrightarrow{\qquad \qquad } Pd(0) \xrightarrow{\qquad \qquad } H_{2}O \xrightarrow{\qquad \qquad } H_{17}C_{8} \xrightarrow{\qquad } C_{8}H_{17} \xrightarrow{\qquad \qquad } n$$

## Massa Molar do mero = 483,7 g/mol

Figura 17 - Esquema da preparação do polifluoreno fluorado (PFF), onde A é (9,9 – dioctilfluoreno – 2,7 – ácido diborônico) e B é (1,4 –dibromo – 2 – fluorbenzeno).

A Tabela 5 mostra a massa molar dos reagentes e solventes utilizados, as massas utilizadas na reação de síntese e a concentração molar de cada um deles na reação [72,86].

Tabela 5 – Relações de massa e concentração dos reagentes utilizados na síntese polimérica.

Reagentes	Massa Molar (g/mol)	Massa pesada (g)	Concentração (mol)
(9,9 – dioctilfluoreno – 2,7 – ácido diborônico)	478,3	0,96	2x10 <sup>-3</sup>
(1,4-dibromo – 2- fluorbenzeno)	253,9	0,50	2x10 <sup>-3</sup>
Aliquat® 336	404,2	0,80	2x10 <sup>-3</sup>
Paládio (C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> P <sub>4</sub> Pd)	1155,6	0,04	3x10 <sup>-5</sup>
Carbonato de potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	138,2	3,30	2x10 <sup>-2</sup>
Ácido fenilborônico	121,9	0,24	2x10 <sup>-3</sup>

Tabela 6 – Volume dos solventes utilizados na síntese polimérica.

Solventes	Volume (ml)
Tolueno	17,5
Água destilada	12,0
Tetra-hidrofurano (THF)	10,0

A reação de polimerização foi conduzida em um balão de três bocas com capacidade de 50 mL, com condensador de bolas acoplado na boca central. Foram adicionados ao balão os monômeros e o catalizador, previamente pesados no interior da "Glove Box" sob atmosfera inerte de nitrogênio com umidade relativa de aproximadamente 20%, e mais 20 mL de tolueno, 10 mL de THF, 20 gotas de Aliquat 336 e 12 mL de solução de carbonato de cálcio dissolvido em água destilada [72,86].

Durante a adição dos reagentes o sistema permaneceu sob purga constante de nitrogênio, e em seguida o sistema foi vedado com rolhas de borracha. O sistema reacional foi imerso em um banho de silicone aquecido por uma chapa elétrica de aquecimento, com um termopar acoplado para controle da temperatura, entre 70 °C e 75°C, durante todo o período de reação.

Após 96 horas de reação foi adicionado o ácido fenilborônico, responsável por completar a reação e eliminar grupos halogenados terminais da cadeia polimérica [72,86]. Após mais 72 horas a reação foi terminada.

O sistema utilizado nas reações de polimerização está apresentado na Figura 18.



Figura 18 - Sistema reacional montado.

O sistema reacional é formado pela fase aquosa, composta pela solução de carbonato de potássio e água, e pela fase orgânica, formada pelo solvente orgânico, neste caso o tolueno, monômeros e catalisador <sup>[72,92]</sup>. A formação das cadeias poliméricas acontece na interface entre as fases <sup>[72]</sup>, por isso, o sistema é mantido sob agitação por meio de um agitador magnético durante todo o período de reação, a fim de proporcionar uma maior interação entre as fases. Para promover uma melhor interação entre as fases do sistema utilizou-se o tensoativo Aliquat 336 e o solvente THF (Tetra-hidrofurano), responsáveis por diminuir as tensões entre as fases <sup>[72]</sup>, cujas estruturas estão representadas na Figura 19.

Figura 19 - Apresentação das estruturas do tensoativos Aliquat e do solvente THF.

Após o término da síntese, o sistema passou por um processo de lavagem e separação das fases <sup>[72]</sup>, através da adição do peróxido de hidrogênio, responsável por desativar os compostos boronados que não reagiram e também o possível excesso de catalisador <sup>[72]</sup>. O processo de lavagem com peróxido de hidrogênio seguido da lavagem com água destilada foi repetido diversas vezes até a completa neutralização da solução, restando apenas a fase orgânica <sup>[72]</sup>. Essa separação acontece por meio de um funil de separação, conforme ilustrado na Figura 20, cujo tempo total aproximado para a separação das fases é de cinco minutos.

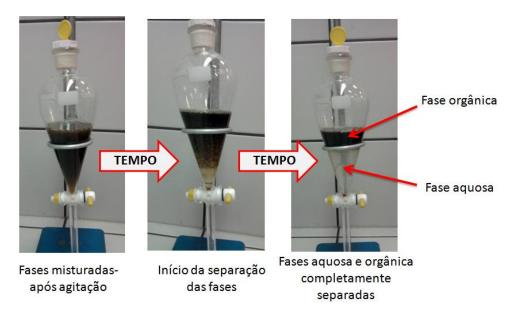


Figura 20 - Ilustração das fases do sistema.

Após a separação das fases, restando apenas a fase orgânica, o solvente foi retirado através do processo de evaporação do solvente com o auxilio de um evaporador rotativo. Após a completa evaporação do solvente, o polímero sólido passa por um processo de purificação, onde foi dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol<sup>[72,86]</sup>. Este processo de purificação se repete por no mínimo três vezes, a fim de garantir a remoção de qualquer resíduo e a completa limpeza do polímero. O precipitado sólido, após a terceira purificação e seco em estufa a vácuo à temperatura de 60°C, é o polímero final, pronto para ser caracterizado, dopado e utilizado na preparação dos PLEDs.

#### 4.2.2 Dopagem do polímero

Após todo o processo de síntese, limpeza e purificação do polímero, iniciou-se o processo de dopagem. Como dopante utilizou-se o rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno) da Sigma Aldrich obtido comercialmente.

A dopagem foi realizada por meio da mistura física do polímero e do rubreno, ambos em soluções de clorofórmio grau espectrométrico, em diferentes proporções.

Para a condução dos estudos da influência da dopagem quanto a intensidade de emissão dos sistemas em solução foram analisadas as seguintes proporções em porcentagem de massa de polímero:rubreno, 100:0, 98:2, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50.

Para a fabricação dos dispositivos, foram utilizadas as seguintes proporções em porcentagem de massa de polímero:rubreno, 100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 50:50.

## 4.3 Caracterizações do polímero sintetizado

A caracterização das propriedades físicas, térmicas e ópticas do polímero semicondutor sintetizado foi estudada por meio das técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), análises térmicas de DSC e TGA, análises espectroscópicas no infravermelho (IR), energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹HRMN), espectroscopia no UV-Visível e rendimento quântico.

#### 4.3.1 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel foi utilizada para determinar a curva de distribuição de massa molar do polímero sintetizado <sup>[93]</sup>. A técnica consiste na separação das cadeias poliméricas de um polímero em solução com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa <sup>[93]</sup>.

A separação das cadeias ocorre quando uma solução de polímero é injetada em uma corrente contínua de solvente que passa através de colunas com um gel poroso, formado por esferas com dimensões de porosidade e material conhecidos, de modo que as moléculas menores penetram nos poros das esferas enquanto as moléculas maiores contornam as partículas, portanto as moléculas menores permanecem mais tempo na coluna do que as moléculas maiores [93,94].

Os equipamentos utilizados nas análises de GPC consistem essencialmente de um sistema de bombeamento, injetor, colunas e detectores <sup>[93,94]</sup>, que ao final da análise gera o cromatograma da amostra analisada. Com o uso da calibração, curvas de distribuição de massas molares e massas molares médias são obtidas.

A análise de Cromatografia de Permeação em Gel do polímero sintetizado foi realizada no Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP), no equipamento Agilent 1100 com colunas de GPC PLgel mixed C e PLgel mixed B em série, Figura 21, com o detector de índice de refração a 35°C. A análise foi realizada utilizando o THF como solvente com fluxo de 1,0 mL/mim a 23 °C. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno (PS).



Figura 21 – Cromatógrafo Agilent 1100 [95].

#### 4.3.2 Análises térmicas

As técnicas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) foram utilizadas na caracterização do polímero sólido a fim de avaliar e estudar o comportamento característico do material como a estabilidade térmica, as temperaturas das transições de mudança de estado físico, a perda de massa e a degradação da amostra quando submetida a um programa de temperatura definido.

## 4.3.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Análise Térmica Diferencial é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, cadinho vazio, é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura [93].

Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser transições de primeira ordem, variação de entalpia, endotérmica ou exotérmica apresentadas na forma de picos na curva térmica, e de segunda ordem, variação da capacidade calorífica, promovendo pequenos desalinhamentos na forma de "S" da linha base, como o caso da transição vítrea [93].

Na curva da análise de DSC os valores do fluxo de calor são plotados em função da temperatura, onde a área sob os picos está diretamente relacionada com a energia envolvida no processo, ou seja, a entalpia referente ao evento térmico [93].

A análise de DSC foi feita no equipamento da TA Instruments, modelo Q100, no qual o cadinho de referência e o cadinho com a amostra são submetidos ao programa de temperatura no mesmo forno.

O programa de temperatura utilizado para a realização das análises de DSC foi composto por três etapas:

1º Etapa: aquecimento de 25°C até 100°C a 10°C/min;

2ª Etapa: resfriamento de 100 °C até -80 °C a 10 °C/min;

3º Etapa: aquecimento de -80 °C até 200 °C a 10 °C/min;

A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, em cadinhos de alumínio, com uma massa de amostra entre 5 – 10 mg.

A Figura 22 apresenta o calorímetro diferencial exploratório utilizado.



Figura 22 – DSC modelo Q100 da TA Instruments.

## 4.3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a temperatura em que começam a se decompor e permite acompanhar o andamento das reações de oxidação, combustão e decomposição [93].

No método termogravimétrico dinâmico ou convencional, são registradas curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t). Existe uma ferramenta que permite uma melhor interpretação dos resultados apresentados nas curvas de TGA, através do cálculo da primeira derivada da curva (DTG) <sup>[96]</sup>, onde os picos de degradação aparecem mais acentuados e os intervalos de temperatura que caracterizam o fenômeno são delimitados, possibilitando uma maior clareza quanto ao resultado.

A análise de TGA foi realizada no Analisador Termogravimétrico TGA/DSC 1 da Mettler Toledo, constituído de uma balança sensível, na qual o cadinho de referência e o cadinho de amostra são dispostos em forno que pode chegar até 1600°C.

A análise dinâmica de TGA foi realizada na faixa de 25 °C a 1000 °C, a uma taxa de 10 °C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio com um fluxo de 50 mL/min até 750°C, após esta temperatura houve a troca dos gases, passando para atmosfera de oxigênio com fluxo de 50 mL/min até a temperatura de 1000 °C, em cadinhos de alumina e com uma massa entre 5 – 10 mg.

A Figura 23 apresenta o analisador termogravimétrico utilizado nas análises.



Figura 23 – Analisador Termogravimétrico TGA/DSC 1, Mettler Toledo [98].

#### 4.3.3 Análises Espectroscópicas

É chamado de espectroscopia o método através do qual se estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria [14].

A luz, o calor ou energia radiante, as ondas de rádio e os raios X, são todas formas de radiação eletromagnética. Cada uma é caracterizada principalmente por uma faixa específica de comprimentos de onda e também de acordo com a técnica pela qual a radiação é gerada <sup>[14]</sup>. A análise espectroscópica onde a excitação da matéria ocorre por meio de radiação luminosa denomina-se espectrofotometria.

O espectro eletromagnético da radiação abrange a larga faixa desde os raios cósmicos que possuem comprimentos de onda da ordem de  $10^{-15}$  m, seguido dos raios gama ( $10^{-12}$  m), raios X ( $10^{-10}$  m), ultravioleta ( $10^{-8}$  m), visível ( $10^{-6}$  m), infravermelho

 $(10^{-5} \, \mathrm{m})$ , microondas  $(10^{-2} \, \mathrm{m})$  chegando até as ondas de rádio com comprimentos de onda da ordem de  $10^4 \, \mathrm{m}^{\, [14]}$ .

A interação da radiação eletromagnética com a amostra pode ser analisada por meio dos três principais tipos de análises espectroscópicas [14].

- **Espectroscopia de absorção** Correlaciona a quantidade da energia absorvida em função do comprimento de onda da radiação incidente.
- Espectroscopia de emissão Analisa a quantidade de energia emitida por uma amostra em função do comprimento de onda da radiação absorvida. Consiste fundamentalmente na reemissão de energia previamente absorvida pela amostra.
- Espectroscopia de espalhamento (ou de dispersão) Determina a quantidade da energia espalhada (dispersa) em função de parâmetros tais como o comprimento de onda, ângulo de incidência e o ângulo de polarização da radiação incidente.

As radiações interagem de formas diferentes com a matéria dependendo do comprimento de onda, a radiação gama interage com o nível atômico nuclear, os raios X, ultravioleta e radiação visível interagem com o nível eletrônico (elétrons) e o infravermelho interage com as ligações químicas, diretamente com os movimentos vibracionais e rotacionais das moléculas [14].

As análises espectroscópicas geram um resultado gráfico a partir da detecção da resposta da interação entre a matéria e a radiação eletromagnética, chamado de espectro, onde a partir de sua análise é possível obter informações sobre a estrutura molecular, os planos atômicos, a geometria das ligações, a vibração das ligações e os tipos de ligações químicas das moléculas que constituem a matéria, o que permite até mesmo a identificação do material analisado uma vez que cada estrutura molecular apresenta um comportamento próprio característico [96].

## 4.3.3.1 Espectrometria no Infravermelho (IR)

A faixa de radiação do infravermelho é dividida em três regiões que apresentam comprimentos de onda distintos, infravermelho próximo (0,7  $\mu$ m a 1,5  $\mu$ m), médio (1,5  $\mu$ m a 10  $\mu$ m) e distante (10  $\mu$ m a 1000  $\mu$ m) [93].

A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média, onde se localizam a maior parte das frequências vibracionais fundamentais. A radiação do infravermelho interage diretamente com as vibrações das ligações moleculares, sendo absorvida quando a frequência da mesma se iguala à frequência vibracional das ligações químicas presentes na molécula, que pode ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular ou torção<sup>[93]</sup>.

O equipamento utilizado para se obter o espectro IR é o espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, o compartimento de amostra e um detector de radiação infravermelho<sup>[93]</sup>. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento FTIR da Thermo Scientific do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, Figura 24.



Figura 24 – FTIR da Thermo Scientific.

O espectrômetro FTIR obtém o interferograma e a partir deste, pela operação de transformada de Fourier realizada pelo computador via software, obtêm-se o espectro IR natural, que é o perfil espectral de intensidade versus número de ondas. Desta operação advém o nome de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier <sup>[93]</sup>.

Os espectros de infravermelho foram obtidos da amostra na forma de filme preparada através da solubilização do polímero em clorofórmio, deposição da solução, por meio de gotejamento, em superfície lisa e plana e posterior evaporação do solvente. Os espectros foram colhidos no modo de transmissão na faixa entre 400 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>.

A partir dos espectros IR obtidos das amostras de polímero analisadas pôde-se evidenciar as ligações entre os elementos químicos presentes na amostra, através da comparação do espectro obtido com espectros de referência catalogados em handbooks.

## 4.3.3.2 Espectrometria de energia dispersiva de Raios X(EDX)

A Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDX ou EDS) é uma técnica analítica utilizada para análises elementares e de caracterização química de amostras. O espectrômetro de energia dispersiva é um detector de Raios X adaptado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que identifica os Raios X emitidos pelos elementos químicos da amostra devido à atuação do feixe de elétrons incidente sobre a mesma [99].

Os Raios X característicos são produzidos quando elétrons provenientes do feixe expulsam um elétron de um dos elementos que compõem a amostra ou material. A órbita de onde o elétron será expulso depende da energia do elétron incidente, ou seja, da voltagem de aceleração do feixe do MEV, e dos níveis de energia do átomo da amostra, ou seja, do número atômico do elemento que compõem a amostra <sup>[99]</sup>. A lacuna deixada por este elétron será preenchida por um elétron mais externo da camada, que pula para níveis mais internos emitindo Raios X no comprimento de onda característico do elemento químico que foi atingido pelo feixe.

A espectrometria de energia dispersiva de raios X foi realizada para identificar e caracterizar os elementos químicos presentes na estrutura molecular do polímero sintetizado, a fim de complementar e confirmar o resultado da análise de infravermelho. A análise foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura que possui um detector de EDX acoplado, Figura 25.

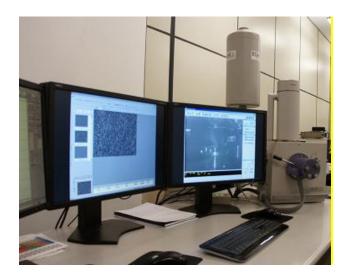


Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

## 4.3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando a sua estrutura cristalina e sua fração cristalina percentual, através do espalhamento coerente da radiação X pelas estruturas organizadas, cristais, do material [93].

A avaliação das estruturas cristalinas do polímero sintetizado foi realizada pela técnica de difração da radiação X, uma vez que a partir da análise térmica de DSC foi possível observar a presença de uma transição de fusão, o que caracteriza o material como semi-cristalino.

O difratograma de raios X foi obtido a partir de um difratômetro da marca Philips, modelo X'Pert, do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da USP, apresentado na Figura 26, onde a radiação é produzida por um tubo de cobre, a operação é feita à tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, com intervalo angular de contagem de 2,5° a 70° em 2θ com passo angular de 0,02.



Figura 26 – Difratômetro X'Pert.

# 4.3.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹HRMN)

A análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear auxilia na identificação do esqueleto carbono- hidrogênio de uma substância orgânica. A técnica de RMN de próton (<sup>1</sup>H) foi utilizada para análise dos diferentes tipos de prótons presentes no material, caracterizados por valores de deslocamento químico aproximados <sup>[97]</sup>.

A análise de (<sup>1</sup>HRMN) foi realizada no Instituto de Química da USP, utilizando o equipamento AIII 300 MHz, com a amostra dissolvida em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>), Figura 27.



Figura 27 – Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear AIII 300 MHz.

#### 4.3.3.5 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Visível)

A análise espectrofotométrica no UV-Visível foi realizada a fim de avaliar a interação da radiação eletromagnética na faixa entre 200 à 400 nm, correspondente à radiação ultravioleta, e entre 400 à 750 nm aproximadamente, correspondente à faixa visível do espectro com o polímero sintetizado.

Os equipamentos utilizados para a realização deste estudo foram os espectrofotômetros ultravioleta-visível (UV-Vis), UV-Vis modelo Cary 50 Conc da Varian (Figura 28), e de fluorescência, Fluorímetro modelo Eclipse da Varian (Figura 29), ambos pertencentes ao Laboratório de Engenharia de Macromoléculas, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da USP, para obtenção dos espectros de absorção e emissão, respectivamente.



Figura 28 – Espectrofotômetro UV-Vis modelo Cary 50 Conc da Varian.



Figura 29 – Fluorímetro modelo Eclipse da Varian.

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda, onde os registros gerados são chamados de espectro de absorção ou de emissão, respectivamente [93].

Os espectros de absorção de UV-Vis são obtidos a partir da passagem de luz de um determinado comprimento de onda através de uma solução diluída da substância em um solvente não-absorvente [93].

A espectroscopia na faixa do ultravioleta e do visível, também chamada de espectrofotometria UV-Visível, foi realizada no dopante e no polímero puro e posteriormente nas suas misturas de polímero com o dopante, a fim de avaliar as faixas de radiação absorvidas e emitidas pelos materiais e a intensidade de absorção e emissão.

Nas análises de absorção, os materiais solubilizados em clorofórmio espectrométrico foram submetidos a uma varredura na faixa de 200 nm a 800 nm para verificação do comprimento de onda onde o material apresenta maior intensidade de absorção. Para a obtenção do espectro de emissão, a mesma amostra utilizada para a análise de absorção foi excitada no comprimento de onda, a qual apresentou maior intensidade de absorção.

#### 4.3.2.6 Rendimento Quântico

O rendimento quântico foi calculado comparando os resultados de emissão do polímero sintetizado e suas soluções dopadas, com substâncias com rendimento quântico conhecido.

Para o cálculo do rendimento quântico do polímero sintetizado utilizou-se o sulfato de quinina ( $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2$ .  $H_2SO_4$ .  $2H_2O$ ), Figura 30, como padrão de comparação, que apresenta um rendimento quântico de 0,546 ou 54,6% à concentração de  $10^{-4}$  Molar em solução de ácido sulfúrico 1,0 Normal, excitada em 365 nm  $^{[49-50]}$ .

Figura 30 – Estrutura química do Sulfato de Quinina.

Para o cálculo do rendimento quântico das soluções dopadas foi utilizado o valor do rendimento quântico do rubreno, que é conhecido na literatura como sendo de  $0.98^{[85, 99]}$ .

## 4.4 Fabricação dos diodos emissores de luz poliméricos

O processo de montagem dos PLEDs é subdividido em quatro etapas, preparação do substrato, deposição das camadas de HTL e EML, metalização do cátodo e encapsulamento do dispositivo.

## 4.4.1 Preparação do substrato

Os dispositivos foram montados sobre o substrato de lâminas de vidro de (25 X 25) mm recobertas com um filme fino de ITO da marca *Delta Technologies inc.*, com resistência de folha de 4 a 8  $\Omega/\Box$ , com espessura aproximada de 100 nm.

O processo de preparação do substrato para a formação do dispositivo se inicia pela corrosão da camada de ITO para a formação da área ativa do dispositivo, seguido do processo de limpeza química das lâminas e finalizando com o tratamento da superfície da lâmina por plasma.

#### 4.4.1.1 Corrosão do ITO

A camada de ITO passa por um processo de corrosão para a formação da região ativa do dispositivo, a fim de evitar a intersecção entre a camada de cátodo e de ânodo, para que não ocorra curto-circuito na camada polimérica.

As placas de vidro com ITO foram submetidas ao processo de fotolitografia, onde a corrosão da camada de ITO é realizada com pó de zinco e ácido clorídrico para a formação de quatro retângulos com dimensões de 10 mm de comprimento e 3 mm de largura, conforme representado na Figura 31.

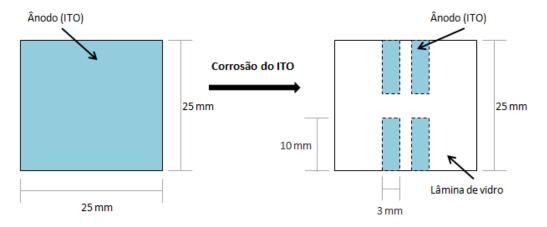


Figura 31 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada de ITO antes e após a corrosão.

#### 4.4.1.2 Limpeza química

Após a corrosão da camada de ITO as lâminas foram submetidas ao processo de limpeza superficial com o propósito de eliminar qualquer contaminante orgânico.

A limpeza foi feita inicialmente com detergente neutro aquecido a 50 °C, em seguida as lâminas foram colocadas em um banho ultrassônico durante 20 minutos, seguido de 1 minuto em água deionizada. Logo após, as amostras foram imersas em solução de isopropanol em fervura por 10 minutos e, finalmente, secas com N<sub>2</sub>.

#### 4.4.1.3 Tratamento superficial

O processo de preparação do substrato para a montagem dos dispositivos foi finalizado com o tratamento de limpeza superficial das lâminas com plasma de  $O_2$ , durante 10 minutos.

O propósito do processo de tratamento superficial é remover espécies orgânicas e impurezas, como o pó e particulados, por meio da reação entre o gás oxigênio altamente reativo do plasma com os contaminantes da superfície, e diminuir o ângulo de contato entre a superfície e o material líquido depositado, melhorando a molhabilidade entre eles<sup>[101-103]</sup>.

## 4.4.2 Deposição das camadas de HTL e EML via técnica de Spin-coating

Após a preparação e tratamento do substrato, iniciou-se o processo de deposição da camada responsável pelo transporte de lacunas (HTL) e da camada ativa (EML) dos PLEDs, respectivamente, para isso utilizou-se a técnica de *Spin-coating*.

## 4.4.2.1 Técnica de Spin-coating

A técnica de deposição por rotação via *Spin-coating* promove o espalhamento da solução depositada sobre o substrato e o eletrodo transparente de ITO, quando submetida a uma velocidade de rotação durante um tempo determinado, e com isso, promove a formação de um filme da solução inicialmente depositada, com uma espessura regular por toda superfície do substrato <sup>[68-69]</sup>, conforme ilustrado pela Figura 32.

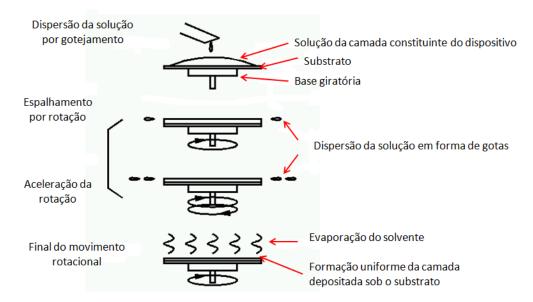


Figura 32 - Esquema ilustrativo do funcionamento da técnica de deposição de solução via Spincoating  $^{[104-105]}$ .

## 4.4.2.2 Deposição da camada de PEDOT:PSS (HTL)

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato) conhecido como PEDOT:PSS, que tem suas estruturas ilustradas na Figura 33, seguida da representação da interação entre as duas moléculas, representada na Figura 34, foi utilizado como camada transportadora de lacunas, depositada sobre o ITO já corroído e previamente limpo.

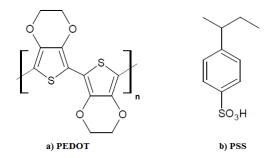


Figura 33 - Representação da estrutura química: a) poli(3,4-etilenodioxitiofeno); b) poli(4-estirenosulfonato).

Figura 34 - Representação da interação entre o PEDOT e o PSS.

O PEDOT:PSS, da marca Clevios™ P, em dispersão aquosa, foi depositado sobre o ITO via técnica de *spin-coating* à velocidade de 3000 RPM durante 30 segundos à temperatura ambiente, formando uma camada com espessura aproximada de 50 nm, medida por perfilometria. Após a deposição da solução, as lâminas foram submetidas ao processo de decapagem para retirada do excesso de PEDOT:PSS sobre a área de contato do cátodo, conforme ilustrado na Figura 35. Após a decapagem as lâminas foram levadas à estufa a temperatura de 100°C, onde permaneceram por aproximadamente 10 minutos para evaporação do solvente.

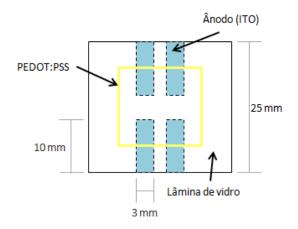


Figura 35 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada de PEDOT:PSS sobre a camada de ITO corroída.

## 4.4.2.3 Deposição da camada ativa (EML)

Sobre a camada de PEDOT:PSS foi depositada a camada ativa dos dispositivos, composta pelo polímero luminescente, na forma pura ou dopada.

## 4.4.2.3.1 Preparação das soluções de polímero

Para deposição da camada ativa dos dispositivos foram preparadas soluções de polímero em clorofórmio com concentração de 10 mg/mL. As soluções dopadas foram preparadas com proporções de rubreno de 0%, 5%, 10%, 20% e 50%, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Relação das proporções de polímero e rubreno na preparação das amostras dopadas.

Massa de Polímero (mg)	Massa de Rubreno (mg)	Solvente Clorofórmio (mL)	Concentração de Polímero (mg/mL)	Concentração de Rubreno (mg/mL)	Proporção de Rubreno (%)
20,0		2,0	10,0		0,0
19,0	1,0	2,0	9,5	0,5	5,0
18,0	2,0	2,0	9,0	1,0	10,0
16,0	4,0	2,0	8,0	2,0	20,0
10,0	10,0	2,0	5,0	5,0	50,0

Para a preparação de cada dispositivo utilizou-se um volume de 2,0 mL de cada solução, depositada sobre o substrato via técnica de *spin-coating* à velocidade de 3000 RPM durante 30 segundos. Não foi possível determinar a espessura da camada de polímero por perfilometria, devido ao estado do material, que não se apresentou sólido o bastante que permitisse a medição da espessura da camada pelo perfilômetro.

Após o processo de deposição e decapagem, conforme ilustrado na Figura 36, as lâminas foram novamente submetidas à secagem em estufa a temperatura de 70°C onde permaneceram por 60 minutos para evaporação do solvente.

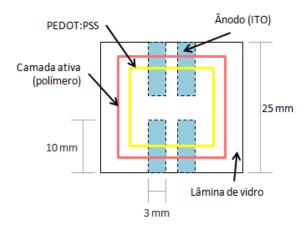


Figura 36 - Representação da lâmina de vidro recoberta com a camada ativa polimérica sobre as camadas de PEDOT:PSS e de ITO.

#### 4.4.3 Metalização do cátodo

Ao final do processo de deposição de todas as camadas em solução, as lâminas foram submetidas ao processo de metalização com alumínio, cátodo responsável pela injeção de elétrons. A metalização do alumínio foi realizada em uma evaporadora térmica no Laboratório do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP, Figura 37, sob condições de alto vácuo, com pressão aproximada de 10<sup>-5</sup> mbar.



Figura 37 – Evaporadora Térmica dentro de uma Glove-box.

O alumínio evaporado se depositou sobre as lâminas formando um filme com espessura de aproximadamente 100 nm, por meio do processo de evaporação térmica, em uma câmara de metalização, onde o alumínio metálico na forma de fio é colocado no interior de um filamento de tungstênio que é aquecido e promove a evaporação do metal.

Foram utilizadas máscaras de cobre no formato de retângulos de 10 mm X 3 mm, sendo que cada lâmina é composta por quatro retângulos, que formarão quatro LEDs por lâmina. A Figura 38 abaixo ilustra as camadas que compõem os dispositivos e a forma de cada uma delas.

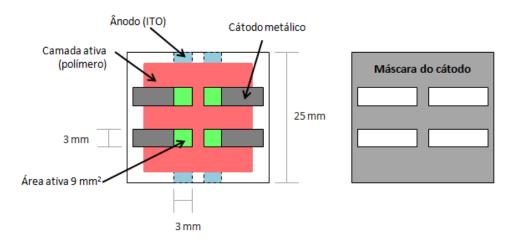


Figura 38 - Ilustração das camadas constituintes do dispositivo e da máscara utilizada para a metalização do alumínio.

#### 4.4.4 Encapsulamento do dispositivo

Após a metalização do alumínio, os dispositivos, ainda mantidos em câmara sob atmosfera inerte de nitrogênio, foram encapsulados com placa de vidro para microscopia e resina epóxi, a fim de evitar processos de degradação das camadas do dispositivo em contato com o ar.

A Figura 39 ilustra o dispositivo pronto, após todas as etapas do processo de fabricação, representando cada uma das camadas que o compõe.

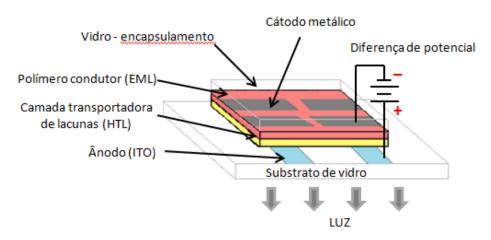


Figura 39 - Ilustração das camadas constituintes do dispositivo emissor de luz.

# 4.5 Caracterizações dos dispositivos eletroluminescentes

Foram realizadas caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos, por meio do levantamento da curva de densidade de corrente em função da tensão, espectros de eletroluminescência, coordenadas de cromaticidade e análise quantitativa através de fotografias.

As caracterizações eletro-ópticas foram realizadas no Laboratório do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP.

## 4.5.1 Caracterização elétrica

As curvas de densidade de corrente em função da tensão foram obtidas por meio de uma fonte de tensão programável, Keithley série 2400, Figura 40, onde se aplicando uma determinada faixa de tensão elétrica nos dispositivos pôde-se medir a resposta do material em valores de densidade de corrente elétrica para cada valor de tensão, na faixa de 0 a 30 V, com passo de 1,0 V/s.



Figura 40 – Fonte de tensão programável, Keithley série 2400.

## 4.5.2 Caracterização óptica

Os espectros de emissão dos dispositivos foram obtidos através do espectroradiômetro, Ocean Optics HR 2000+, pertencente ao Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, Figura 41, com o auxílio de uma fibra óptica, o qual foi posicionado sobre a área emissiva do dispositivo.



Figura 41 – Espectroradiômetro, Ocean Optics HR 2000+ [106].

As coordenadas de cromaticidade foram obtidas através do luminancímetro, CS-100A, Figura 42, que mediu a intensidade de luz emitida para cada valor de tensão aplicada.



Figura 42 – Luminancímetro, CS-100A [107].

**5 RESULTADOS E DISCUSSÃO** 

5.1 Caracterizações do polímero sintetizado

O polímero sintetizado foi caracterizado pelas técnicas de cromatografia de

permeação em gel (GPC), análises térmicas de DSC e TGA, análises espectroscópicas no

infravermelho (IR), energia dispersiva de raios X (EDX), difração de raios X (DRX),

ressonância magnética nuclear de hidrogênio (<sup>1</sup>HRMN), espectroscopia no UV-Visível e

rendimento quântico.

5.1.1 Rendimento do processo de síntese polimérica

A reação de síntese do polímero luminescente gerou um massa final de 916 mg de

polímero sólido, o que corresponde a um rendimento do processo de síntese polimérica

de 95% em massa, considerando que se todos os reagentes fossem consumidos se

obteria uma massa total de 964 mg de produto.

5.1.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise de GPC do polímero sintetizado forneceu os seguintes valores de massas

médias.

Massa Molar Numérica Média (M<sub>n</sub>): 4226,0 g/mol

Massa Molar Ponderada Média (M<sub>w</sub>): 21490,0 g/mol

77

Massa Molar Z – Média ( $M_z$ ): 47070,0 g/mol

A distribuição das massas molares foi a seguinte:

Até 10%: 1549,0 g/mol

Até 30% : 7691,9 g/mol

Até 50%: 14545,0 g/mol

Até 70%: 24930,0 g/mol

Até 90%: 48937,0 g/mol

Através dos valores fornecidos foi possível calcular a polidispersão, definida pela relação  $M_w/M_n$ , que para esta síntese polimérica foi de 5,08, cujo valor indica uma dispersão de massa molar larga <sup>[58]</sup>.

Também foi possível calcular o grau de polimerização ( $X_n$ ), que representa a quantidade média de meros existentes em uma molécula <sup>[58]</sup>, definida pela relação  $M_w/m$ , onde m é a massa molar do mero, que neste caso é de 483,7 g/mol, obtendo-se um grau de polimerização de 44,4.

#### 5.1.3 Análises térmicas

Utilizaram-se as técnicas de DSC e TGA para caracterização térmica dos polímeros.

## 5.1.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 43 apresenta a curva DSC do perfil térmico da amostra do polímero polifluoreno fluorado.

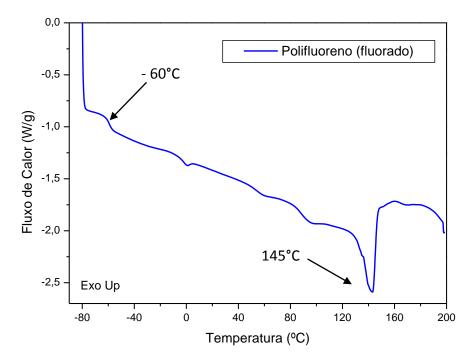


Figura 43 - Curva DSC do polímero polifluoreno fluorado.

O material apresentou um pico endotérmico acentuado a 145°C, referente ao processo de fusão do material, com outras transições discretas em temperaturas inferiores e uma variação de capacidade calorífica a -60°C referente à transição vítrea.

Na literatura não foi localizado nenhum estudo térmico realizado com o polímero de mesma estrutura molecular, somente com polifluorenos com ramificações alifáticas na posição C-9, sem a presença da estrutura 1,4-fluorfenileno, que apresentam temperaturas de fusão na faixa de 140°C e 150°C [91,108].

## 5.1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 44 apresenta de forma comparativa a curva de perda de massa (TG) (primeira curva) e sua respectiva derivada (DTG) (segunda curva), obtidas do polímero polifluoreno fluorado.

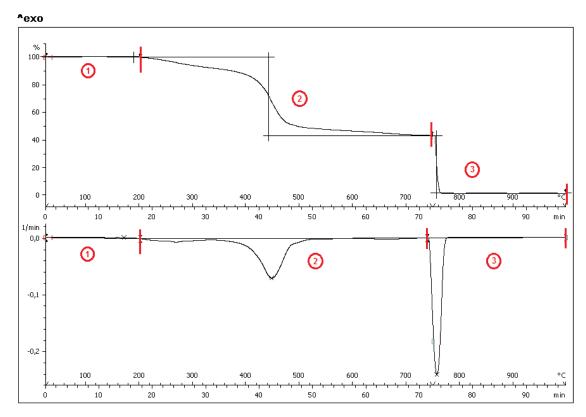


Figura 44 - Representação da curva de perda de massa e sua DTG (EXO UP).

Avaliando a curva termogravimétrica e sua derivada (DTG) é possível concluir que a degradação do polímero inicia-se em torno da temperatura de 200 °C, onde ocorre o primeiro evento endotérmico com perda de massa na ordem de 57% entre as temperaturas de 200 °C e 700°C, na presença de nitrogênio.

Após a troca de gases, de nitrogênio para oxigênio, à temperatura de 750°C, ocorre o segundo evento endotérmico com perda de massa na ordem de 43% entre as temperaturas de 750 °C e 1000°C, onde todo o restante do material inicialmente pesado é totalmente consumido, não restando nenhum resíduo de cinzas ao final da análise.

A troca de gases foi adotada baseando-se em normas internacionais de análises de perda de massa em materiais orgânicos poliméricos, afim de que na primeira etapa, em atmosfera inerte de nitrogênio, se observem as degradações intrínsecas do próprio material somente devido ao aumento da temperatura, sem interferência do meio externo. Já na segunda etapa, sob atmosfera de oxigênio, ocorre a indução do processo de oxidação do restante dos compostos orgânicos ainda presentes, onde ao final da análise todo o material foi consumido.

#### 5.1.4 Análises Espectroscópicas

# 5.1.4.1 Espectrometria no Infravermelho (IR)

No espectro de infravermelho apresentado na Figura 45 são apresentados os picos de absorção característicos dos grupos funcionais presentes na amostra do polímero luminescente. Baseando-se no handbook de referência "The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers. Sadtler. Philadelphia: Research Laboratories, 1980", é possível analisar de forma comparativa o espectro obtido.

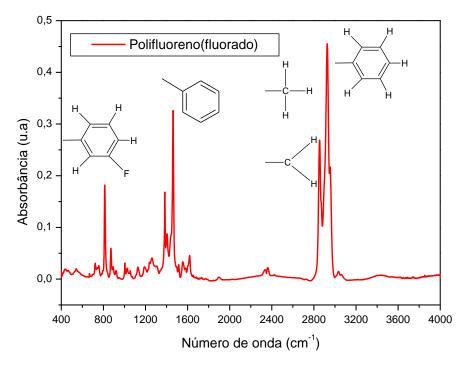


Figura 45 - Espectro na região do infravermelho no modo de transmissão do PFF.

Por meio da técnica de espectrofotometria no infravermelho por transmissão verificou-se que o polímero sintetizado apresentou as seguintes bandas de absorção, típicas de hidrocarbonetos fluorados <sup>[109]</sup>:

- 3000 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação CH do anel aromático;
- 2850 2880 cm<sup>-1</sup> atribuídas respectivamente ao estiramento simétrico da ligação – CH<sub>2</sub> e – CH<sub>3</sub>;
- 1500 cm<sup>-1</sup> atribuída às deformações do anel aromático no plano;

• 800 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação fora do plano das ligações – CH e –CF do anel aromático;

A análise realizada apresentou resultados quanto às ligações químicas presentes no material que se enquadram nas características esperadas.

# 5.1.4.2 Espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX)

A análise de EDX foi realizada para comprovar a presença dos elementos químicos previstos na estrutura do polímero sintetizado.

A Figura 46 apresenta o espectro de EDX do polímero sintetizado.

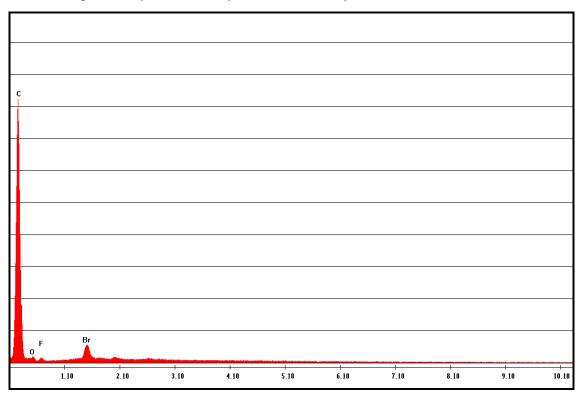


Figura 46 – Espectro de EDX do polímero sintetizado.

O espectro de EDX evidencia a presença do carbono, em elevada concentração, e de oxigênio e flúor, em menor concentração, de acordo com a estrutura química prevista da molécula polimérica.

A análise indicou ainda a presença de bromo no material analisado, o que pode ser um indicativo de que o monômero fluorbenzeno (1,4 – dibromo – 2 – fluorbenzeno) pode não ter sido totalmente consumido na reação de polimerização.

No espectro de EDX não há presença de contaminantes e elementos como o boro e o paládio, o que comprova a eficiência do processo de terminação das cadeias e do processo de purificação do material sintetizado.

A Tabela 8 apresenta a porcentagem de cada um dos elementos químicos presentes na estrutura do polímero sintetizado.

Tabela 8 - Porcentagem dos elementos químicos na estrutura do polímero.

Polímero	Elementos químicos (%)				
Politiero	C (Carbono)	O (Oxigênio)	F (Flúor)	Br (Bromo)	
Polifluoreno fluorado	92,5	2,8	1,4	3,3	

A partir da porcentagem de bromo foi possível calcular a porcentagem do monômero (1,4-dibromo-2-fluorbenzeno) residual, que foi de 15%, e consequentemente o valor do rendimento da síntese de polimerização de 85%.

# 5.1.4.3 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi realizada a fim de avaliar o grau de cristalinidade do polímero sintetizado, através da relação entre a área dos picos cristalinos pela área total do difratograma, que considera as contribuições cristalinas e amorfas, calculado de acordo com a equação 2 [110].

$$Xc = Ac/(Ac + Aa)$$
 (2)

A Figura 47 apresenta o difratograma da amostra do polímero sintetizado.

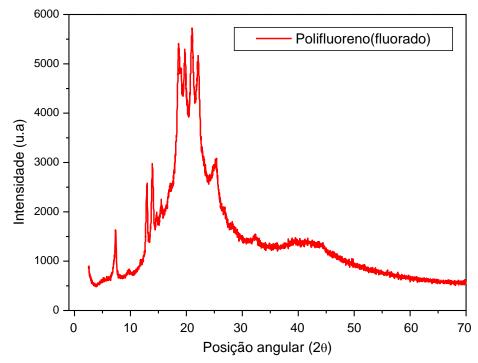


Figura 47 – Difratograma do polifluoreno (fluorado).

O valor do grau de cristalinidade obtido para o polímero PFF é de 9%, que corresponde à porção cristalina do polímero, enquanto a porção amorfa corresponde a 91% da estrutura do material.

O grau de cristalinidade do material polimérico semicondutor é fator importante na definição das propriedades fotofísicas do material, pois, com a presença de fases e regiões cristalinas, que apresentam certo grau de ordenação e onde geralmente há uma maior proximidade entre as moléculas, as interações de condução eletrônica se intensificam <sup>[91]</sup>.

# 5.1.4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (¹HRMN)

A análise de <sup>1</sup>HRMN foi realizada no poli[2,7(9,9-dioctilfluoreno)-*alt*-1,4-fluorfenileno], cuja estrutura química esta apresentada na Figura 48, com os carbonos da estrutura identificados numericamente.

Figura 48 – Estrutura química do polifluoreno fluorado submetido à análise de 1HRMN.

O espectro de ressonância magnética nuclear obtido da amostra analisada está apresentado na Figura 49, cujos picos dos deslocamentos químicos foram associados aos hidrogênios da estrutura química do polímero, conforme relação apresentada na Tabela 9.

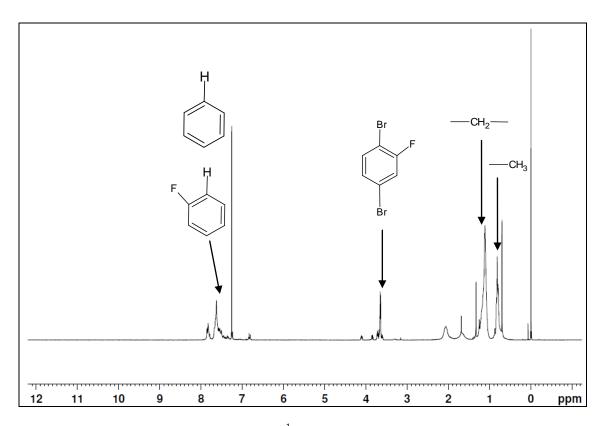


Figura 49 – Espectro de <sup>1</sup>HRMN (200 Hz) do polifluoreno fluorado.

Tabela 9 – Relação dos picos de deslocamento químico com os respectivos prótons da estrutura química do polifluoreno fluorado.

Número (prótons)	Deslocamento químico (ppm)
6, 8, 9, 10, 12, 13, 32, 34, 35	7,90 – 7,50
14-20, 22-28	1,50 – 1,00
21, 29	0,90 - 0,70

Os deslocamentos químicos do PFF apresentados na Tabela 9 correspondem à posição dos prótons na cadeia polimérica. Os deslocamentos químicos na região entre 7,90 e 7,50 referem-se aos prótons ligados aos anéis benzênicos, incluindo o anel benzênico com a ligação com flúor. Os picos da região entre 1,50 e 1,00 referem-se aos hidrogênios alifáticos do grupo CH<sub>2</sub>, e a região entre 0,90 e 0,70 referem-se aos grupos alifáticos terminais CH<sub>3</sub>.

Os deslocamentos entre 4,20 e 3,50 provavelmente referem-se aos prótons da estrutura do monômero (1,4-dibromo – 2- fluorbenzeno) que possuem elementos halógenos em sua estrutura.

A análise de <sup>1</sup>HRMN comprova a presença dos elementos previstos na estrutura do material.

#### 5.1.4.5 Espectroscopia no Ultravioleta – Visível (UV-Visível)

A seguir estão apresentadas as curvas de absorção, Figuras 50 e 51, e emissão, Figuras 52 e 53, características do polifluoreno fluorado puro e do rubreno puro em solução de clorofórmio grau espectrométrico, respectivamente.

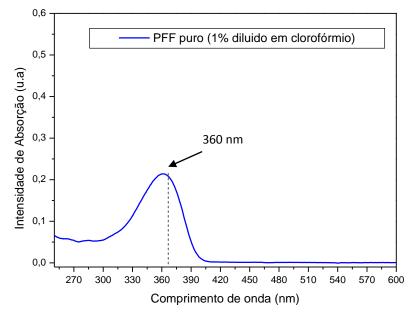


Figura 50 - Curva de absorção da solução de PFF a 1% em clorofórmio.

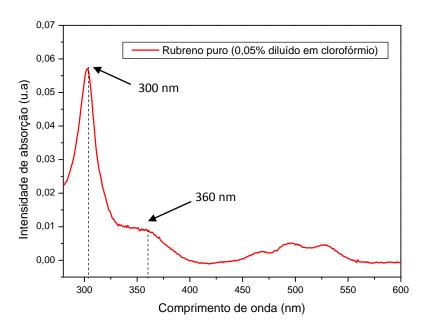


Figura 51 - Curva de absorção da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio.

O polímero puro apresenta pico de absorção em torno de 360 nm enquanto o rubreno puro apresenta pico intenso em 300 nm e absorção de menor intensidade em torno de 360 nm, correspondentes às transições  $\pi$ - $\pi$ \* dos grupos fenila, e banda com estrutura fina vibrônica entre 420 nm e 570 nm, aproximadamente, correspondente às transições  $\pi$ - $\pi$ \* do grupo tetraceno <sup>[84]</sup>.

Os materiais foram excitados nos comprimentos de onda onde apresentaram maior intensidade de absorção, em 360 nm para o polímero e em 300 nm para o rubreno. Os espectros de emissão estão representados nas Figuras 52 e 53.

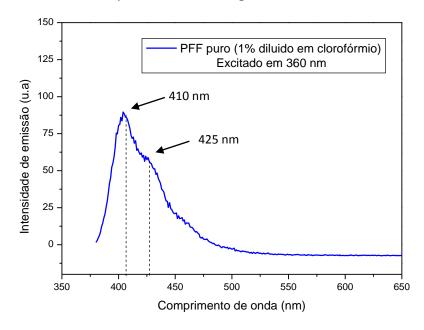


Figura 52 - Curva de emissão da solução de PFF a 1% em clorofórmio excitado em 360 nm.

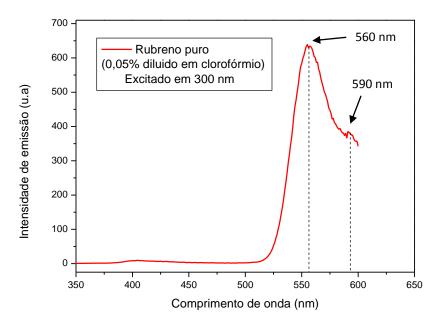


Figura 53 - Curva de emissão da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio excitado em 300 nm.

Observou-se que cada um dos materiais apresentou resposta de emissão em regiões diferentes do espectro, o PFF apresentou pico de emissão de maior intensidade em torno de 410 nm, seguido de absorção de menor intensidade (ombro) em torno de 425 nm, ambos correspondentes à região azul do espectro eletromagnético visível. Já o

rubreno apresentou um pico intenso em torno de 560 nm seguido de absorção de menor intensidade em torno de 590 nm, que correspondem à região da cor verde do espectro eletromagnético visível, além de uma banda de menor intensidade em 400 nm, correspondente a região azul, próxima ao ultravioleta.

A fim de compreender qual a influência do comprimento de onda utilizado na excitação do material, o rubreno foi submetido à excitação em diferentes comprimentos de onda, Figura 54.

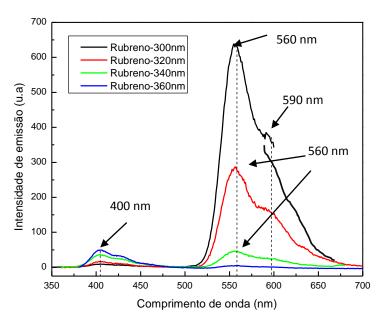


Figura 54 - Curva de emissão da solução de rubreno a 0,05% em clorofórmio excitado em diferentes comprimentos de onda.

Observou-se que quando excitado no comprimento de onda onde apresentou maior pico de absorção, em 300 nm, a intensidade de emissão em 560 nm e 590 nm é maior, o que demonstra uma probabilidade relativa de excitação maior em comparação com o uso dos comprimentos de onda de 320, 340 e 360 nm. Este resultado indica transferência de energia intramolecular, uma vez que a emissão observada é do grupo tetraceno substituído [111].

O pico de emissão a 400 nm apresentou comportamento inverso do observado para os picos em 560 nm e 590 nm, pois a sua intensidade aumentou com o aumento do comprimento de onda de excitação, ou seja, apresentou maior intensidade de emissão quando excitado em 360 nm. É possível que esta emissão esteja associada a grupos

oxidados presentes, como impurezas, uma vez que o rubreno foi utilizado como fornecido pela Aldrich.

Foi medida a absorbância, Figura 55, e a intensidade de emissão, Figura 56, em função da concentração de amostra em solução, tanto para o polifluoreno fluorado quanto para o rubreno antes das misturas.

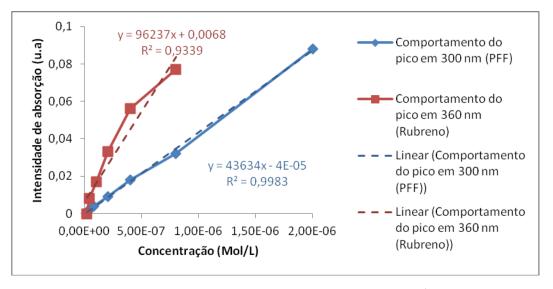


Figura 55 - Relação da intensidade de absorção com a concentração do polímero e do dopante puros.

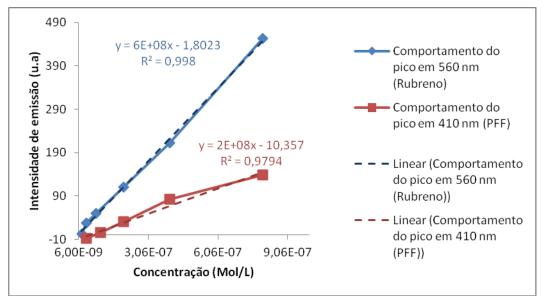


Figura 56 - Relação da intensidade de emissão com a concentração do polímero e do dopante puros.

Pode-se observar que o aumento da concentração de material em solução é diretamente proporcional ao aumento da intensidade da resposta espectral do mesmo,

tanto na absorção quanto na emissão, ou seja, quanto maior a concentração do material na solução, maior é a intensidade dos picos de absorção e de emissão.

Visto que o polifluoreno fluorado e o rubreno apresentam respostas em diferentes regiões do espectro quando submetidos à radiação UV-visível, foram preparadas soluções de polímero dopadas em diferentes concentrações de rubreno a fim de avaliar a influência de cada um dos dois materiais na resposta espectroscópica da solução dopada.

Foram preparadas composições de Rubreno:PFF nas proporções em massa de 2:98, 5:95, 10:90, 20:80 e 50:50, a partir de soluções de polímero e rubreno em clorofórmio espectroscópico.

As soluções dopadas foram submetidas às análises espectrométricas na região UVvisível. Os espectros de absorção estão apresentados na Figura 57.

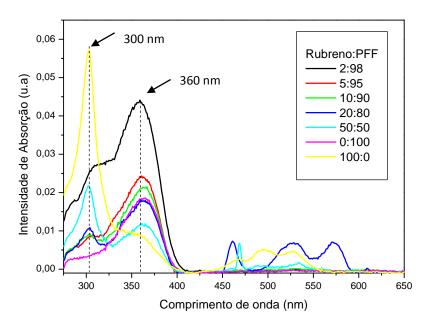


Figura 57 - Espectros de absorção do PFF e dopante puros e das soluções dopadas.

Analisando os espectros de absorção das amostras de polímero e dopante puros, juntamente com os espectros das amostras dopadas, é possível observar que todas as amostras dopadas apresentam picos de absorção em 360 nm, característico do polímero puro, sendo que a composição com 2% de rubreno na formulação apresenta o pico mais intenso. À medida que a concentração de dopante aumenta, no caso das proporções rubreno:polímero de 20:80 e 50:50, as amostras passam a apresentar picos de absorção

menos intensos em 360 nm e aparecem picos em 300 nm, que aumentam de intensidade a medida que a proporção de rubreno aumenta, o que era esperado.

Picos de menor intensidade na faixa de 420 nm a aproximadamente 570 nm são característicos do grupo tetraceno, presente na estrutura do rubreno, e podem ser observados nos espectros do rubreno puro e das amostras com maiores concentrações de rubreno na formulação.

A Figura 58 apresenta a relação das intensidades dos picos de absorção característicos de cada um dos materiais, em 300 nm referente ao rubreno e em 360 nm referente ao polímero, com relação à concentração de rubreno na formulação, onde fica claro o aumento da intensidade do pico em 300 nm e a diminuição do pico em 360 nm à medida que ocorre um aumento da proporção de rubreno nas formulações. Observa-se que foi possível fazer um ajuste para a equação da reta, demonstrando que as bandas em análise são independentes e não apresentam nenhuma interferência mútua significativa.

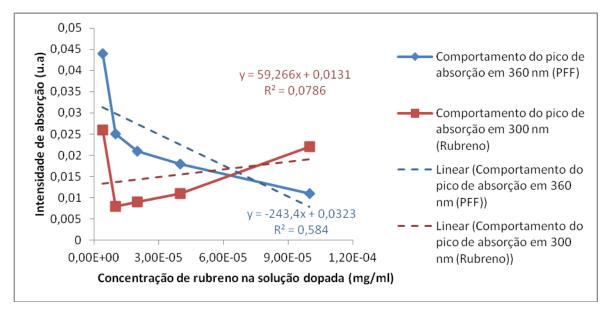


Figura 58 - Relação da intensidade de absorção dos picos em 300 nm e 360 nm com relação à concentração de rubreno na formulação.

Em seguida, as soluções foram excitadas a 300 nm, comprimento de onda característico da absorção dos grupos fenila do rubreno (Figura 59), e de 360 nm, comprimento de onda característico da absorção do polifluoreno fluorado (Figura 60), a fim de avaliar a influência do comprimento de onda de excitação no espectro de emissão das soluções dopadas.

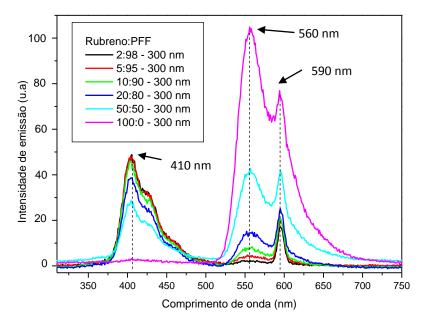


Figura 59 - Espectros de emissão das composições de rubreno: PFF excitadas a 300 nm.

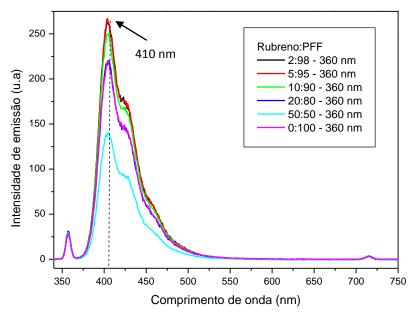


Figura 60 - Espectros de emissão das composições de rubreno: PFF excitadas a 360 nm.

Observa-se que os sistemas dopados, quando excitados em 300 nm, apresentam picos de emissão na região na qual o polímero emite, em torno de 410 nm, e onde o rubreno emite, em torno de 560 nm, pois ambos os materiais apresentam absorção a 300 nm. Desta forma pode-se entender que, neste caso, não ocorre o processo de transferência de energia entre os dois cromóforos, pois o processo de emissão dos dois materiais é devido à absorção da própria energia promovida pelo comprimento de onda de excitação.

Sendo assim, os sistemas dopados, quando excitados em 300 nm, apresentam fluorescência em duas regiões diferentes do espectro eletromagnético, ou seja, ambos os materiais apresentam resposta emissiva, cada um em sua região característica do espectro eletromagnético.

Os sistemas dopados, quando excitadas em 360 nm, comprimento de onda onde o polímero apresenta maior intensidade de absorção e o rubreno apresenta uma pequena intensidade de absorção, apresentaram picos de emissão somente em 410 nm, região característica do polímero. Porém as soluções com concentrações de rubreno:polímero de 2:98, 5:95 e 10:90 em massa, apresentaram picos em 410 nm mais intensos do que o pico do polímero puro, que apresentou a mesma intensidade da proporção 20:80.

Sendo assim, podemos atribuir o aumento da intensidade de emissão em 410 nm das proporções rubreno:polímero de 2:98, 5:95 e 10:90 à contribuição dos picos de emissão do rubreno na região de 400 nm, quando excitado em 360 nm, conforme apresentado na Figura 54. Desta forma, é possível afirmar que o rubreno, quando excitado em 360 nm, não apresenta resposta emissiva no comprimento de onda de 560 nm, porém apresenta uma pequena emissão em 400 nm, que pode contribuir para o aumento da intensidade de emissão das soluções dopadas cujos picos aparecem em 410 nm.

No caso da proporção 50:50, a quantidade de polímero reduzida proporciona uma redução da intensidade do pico de emissão em 410 nm, mesmo com a quantidade elevada de rubreno na solução, pois o rubreno apresenta baixa intensidade de emissão em 410 nm, quando excitado em 360 nm.

Já o polímero apresenta resposta emissiva no comprimento de onda de 410 nm tanto quando excitado no comprimento de onda favorável ao rubreno (300 nm), como quando excitado no comprimento de onda de maior absorção do próprio polímero (360 nm), pois ambos os comprimentos de onda estão contidos na faixa de absorção, característica do polímero puro, de 300 nm a 390 nm, aproximadamente, como apresentado no espectro de absorção da Figura 50.

A Figura 61 ilustra a relação das intensidades dos picos de emissão característicos de cada um dos materiais quando excitados em 300 nm, com relação à concentração de rubreno na formulação, onde é possível observar o comportamento linear para o

rubreno, maiores proporções de rubreno, mais intensos são os picos em torno de 560 nm e menores são aqueles em torno de 410 nm.

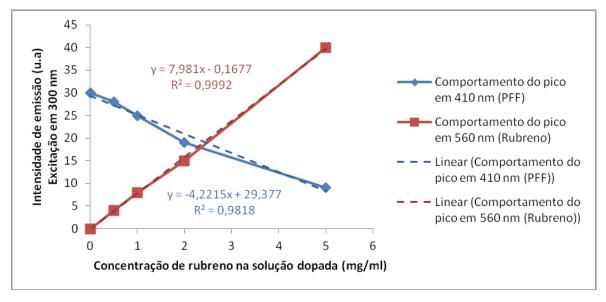


Figura 61 - Relação da intensidade de emissão dos picos em 410 nm e 560 nm com relação à concentração de rubreno e PFF, quando excitados em 300 nm.

A Figura 62 ilustra a relação das intensidades dos picos de emissão característicos do polímero e do rubreno, a 410 nm e 560 nm, respectivamente, quando excitados em 360 nm, em função da concentração de rubreno, onde é possível observar apenas um pico de emissão em 410 nm que apresenta menor intensidade a medida que a concentração de rubreno aumenta na mistura.

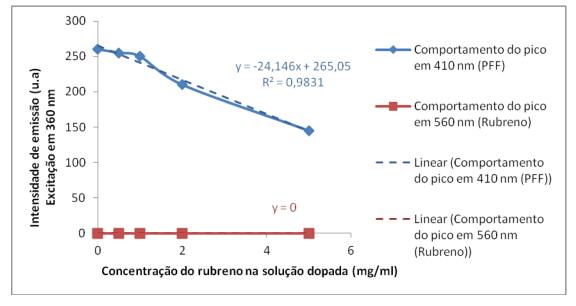


Figura 62 - Relação da intensidade de emissão dos picos em 410 nm e 560 nm com relação à concentração de rubreno e PFF, quando excitados em 360 nm.

No caso da excitação das misturas em 360 nm, os espectros não apresentaram picos em 560 nm, referente ao rubreno.

Além das medidas de emissão realizadas em solução, foram feitas medidas em filmes, preparados a partir de soluções de polímero e rubreno puros, ambos à concentração de 1,0 mg/ml, para posterior dopagem nas proporções em massa de rubreno:polímero de 5:95, 10:90, 20:80 e 50:50. Para a formação dos filmes, foi utilizado um volume de 100 μl depositados sobre uma lâmina de vidro com dimensões de 25 X 25 mm. Não foi possível calcular a espessura final dos filmes depositados.

Os espectros de emissão dos filmes, excitados em 360 nm, estão apresentados na Figura 63. A emissão da lâmina de vidro foi descontada dos espectros das amostras.

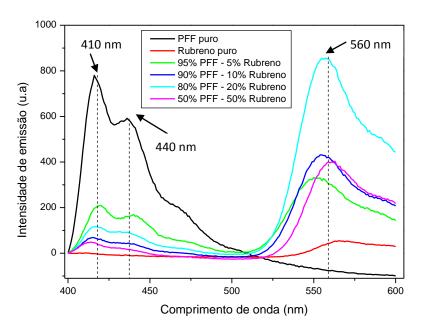


Figura 63 - Espectros de emissão das composições de rubreno:PFF em filme excitadas a 360 nm.

Analisando os espectros obtidos dos filmes observou-se que os perfis dos picos do PFF e do rubreno mantiveram-se iguais aos das mesmas amostras em solução. Observou-se ainda que o rubreno puro apresentou pico de emissão em torno de 560 nm quando excitado em 360 nm, diferente do observado na amostra em solução quando excitada no mesmo comprimento de onda.

Com relação às amostras dopadas, quando excitadas em 360 nm, todas elas apresentaram bandas de emissão largas, nas faixas 400-500 nm e 520-600 nm, diferente

do observado nas amostras em solução, que só apresentaram uma banda de emissão mais estreita centrada em 410 nm.

Os picos de emissão em 410 nm das amostras dopadas apresentaram menor intensidade quando comparados com a amostra de PFF puro, porém apresentaram picos a 560 nm com intensidade de emissão elevada quando comparados com o espectro de emissão do rubreno puro.

Como não foi possível controlar a espessura dos filmes depositados, não é possível avaliar a influência quantitativa das concentrações relativas, pois é sabido que a espessura da camada influencia na intensidade de emissão dos filmes.

As amostras em filme se comportaram de forma diferente das amostras em solução quando excitadas em 360 nm. Uma das possibilidades para a diferença do comportamento pode ser devido a maior interação entre as moléculas de polímero e de dopante no estado sólido.

Neste caso, pode estar ocorrendo um processo de transferência de energia entre os dois cromóforos, evidenciado pelo aparecimento da emissão a 560 nm. A energia emitida pelo polímero na faixa entre 450 nm e 500 nm pode estar sendo absorvida pelo rubreno, pois este apresenta absorção nesta região (Figura 51), possibilitando a emissão em 560 nm.

Este processo de transferência de energia foi observado somente nas amostras em filme devido a maior proximidade das moléculas no estado sólido, uma vez que o tempo de vida do estado excitado é curto e em solução aumenta a possibilidade de desativação não emissiva do estado excitado através de transições vibracionais e rotacionais, entre outras possibilidades.

#### 5.1.4.6 Rendimento Quântico

As Figuras 64 e 65 apresentam a relação entre a intensidade de emissão e a concentração do sulfato de quinina e do polímero, respectivamente. A concentração de

sulfato de quinina utilizada para o cálculo do rendimento quântico encontra-se na região linear da curva, assim como a concentração de polímero adotada.

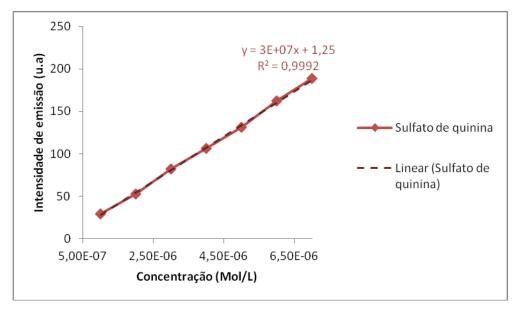


Figura 64 - Relação da intensidade de emissão com a concentração de sulfato de quinina.

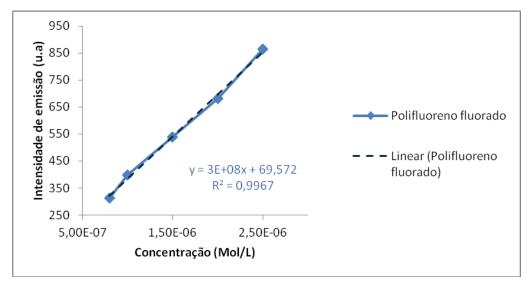


Figura 65 - Relação da intensidade de emissão com a concentração de PFF.

A Figura 66 apresenta a curva de emissão do sulfato de quinina à concentração de  $4.10^{-6}\,\mathrm{Mol/L}$ , excitado a 360 nm.

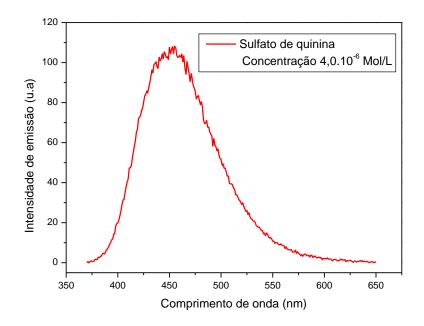


Figura 66 - Espectro de emissão do sulfato de quinina excitado à 360 nm.

A Figura 67 apresenta a curva de emissão do polímero polifluoreno fluorado à concentração de 2,5.10<sup>-6</sup> mol/L, excitado a 360 nm.

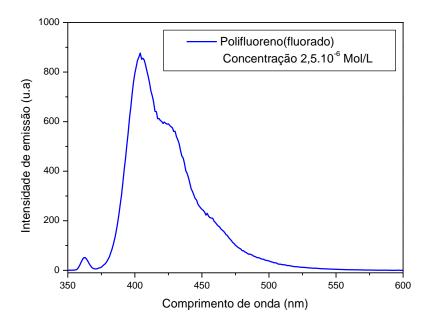


Figura 67 - Espectro de emissão do polímero polifluoreno fluorado excitado à 360 nm.

A partir da equação 1, foi possível calcular o valor de rendimento quântico para o polifluoreno fluorado, admitindo que a relação entre a área sob a curva e os valores de concentração molar para o sulfato de quinina foi de 2,48.10<sup>9</sup> e para o polímero foi de

3,34.10<sup>9</sup>. Admitindo ainda os valores de índice de refração para o clorofórmio é de 1,446 e para a água destilada de 1,3525, chegou-se ao valor de rendimento quântico de 86% para o polímero sintetizado.

$$\phi_{a} = \phi_{p} \times \frac{gradA}{gradP} \times \frac{n_{A}^{2}}{n_{P}^{2}}$$
 (1)

O cálculo do rendimento quântico das soluções dopadas foi realizado considerando a área sob cada uma das curvas dos espectros de emissão excitados em 360 nm, considerando a concentração inicial de PFF e de rubreno puros de 4x10<sup>-7</sup> mol/L. Para o cálculo do rendimento das dopagens utilizou-se o valor do rendimento quântico do rubreno, conhecido na literatura como sendo 0,98 ou 98% [85,100].

O rendimento quântico das misturas foi calculando considerando a área sob as curvas das amostras dopadas, considerando a porcentagem de cada material presente na composição e sua respectiva contribuição. Após o cálculo dos rendimentos quânticos foi calculada a razão entre os valores calculados e os valores conhecidos dos padrões, 56,4% e 98%, para os compostos, sulfato de quinina (S.Q) e rubreno, respectivamente, a fim de mensurar a variação devido o processo de dopagem (Tabela 10).

Tabela 10 – Valores de rendimento quântico das amostras dopadas.

Proporção Rubreno:PFF	Material	Rendimento quântico (%)	Padrão - rendimento quântico do padrão (%)	Razão entre o rendimento quântico calculado e o respectivo padrão
5:95	PFF	82	S.Q – 56,4	1,5
	Rubreno	339	Rubreno - 98	3,5
10:90	PFF	78	S.Q – 56,4	1,4
	Rubreno	32	Rubreno - 98	0,3
20:80	PFF	69	S.Q – 56,4	1,2
	Rubreno	287	Rubreno - 98	2,9
50:50	PFF	439	S.Q – 56,4	7,8
	Rubreno	180	Rubreno - 98	1,8

Nota: S.Q – Sulfato de quinina

Os valores de rendimento quântico calculados para algumas dopagens apresentaram valores elevados, maiores do que os dos respectivos padrões utilizados.

Possivelmente o aumento do rendimento quântico das misturas ocorre devido ao processo de transferência de energia entre os cromóforos do polímero e o dopante.

# **5.2 Caracterizações dos dispositivos eletroluminescentes**

Foram realizadas caracterizações elétricas e ópticas dos dispositivos, por meio do levantamento da curva de densidade de corrente em função da tensão, espectros de eletroluminescência, coordenadas de cromaticidade e caracterização visual através de fotografias.

## **5.2.1** Caracterização eletro-óptica

Os dispositivos foram submetidos à aplicação de uma rampa de tensão a fim de avaliar a densidade de corrente conduzida pelo dispositivo, ao mesmo tempo em que foi medida a luminância para cada valor de tensão aplicada.

As Figuras 68 a 72 apresentam os gráficos dos dispositivos formados pelo polifluoreno fluorado puro (100% PFF), 95% PFF com 5% de rubreno, 90% PFF com 10% de rubreno, 80% PFF com 20% de rubreno e 50% PFF com 50% de rubreno, respectivamente.

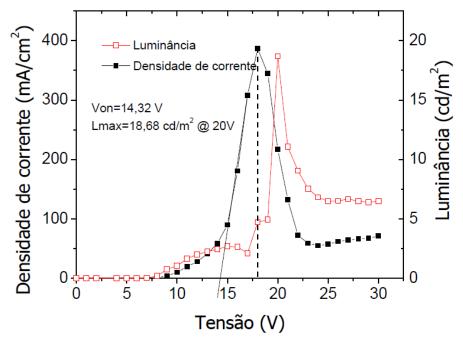


Figura 68 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em função da tensão do dispositivo 100% PFF.

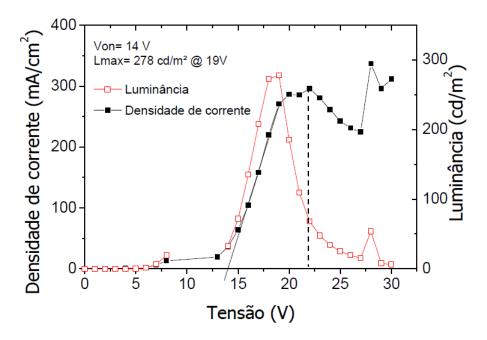


Figura 69 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em função da tensão do dispositivo 95% PFF e 5% rubreno.

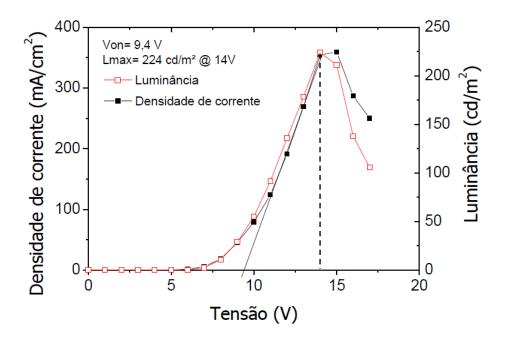


Figura 70 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em função da tensão do dispositivo 90% PFF e 10% rubreno.

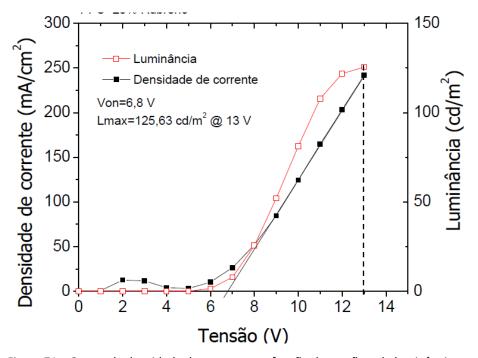


Figura 71 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em função da tensão do dispositivo 80% PFF e 20% rubreno.

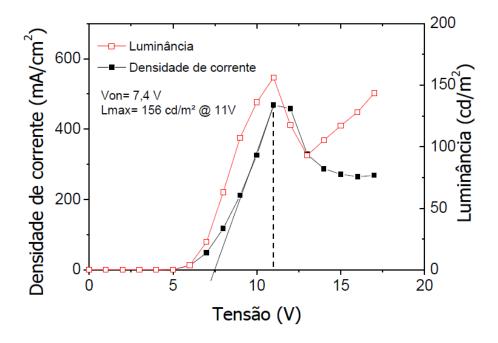


Figura 72 – Curvas de densidade de corrente em função da tensão e de luminância em função da tensão do dispositivo 50% PFF e 50% rubreno.

A Tabela 11 apresenta a relação entre todos os dispositivos, considerando os valores de tensão de limiar, na qual o dispositivo começa a apresentar condução de corrente elétrica, tensão máxima, ponto onde a densidade de corrente atinge o máximo e a partir deste valor começa a decair, luminância máxima, onde a intensidade luminosa é maior, tensão de luminância máxima e eficiência luminosa.

Tabela 11 - Relação dos valores de tensão de limiar, tensão máxima, luminância máxima, tensão de luminância máxima e eficiência luminosa dos dispositivos.

Dispositivos	Tensão de limiar (V)	Tensão máxima (V)	Luminância máxima (cd/m²)	Tensão de Iuminância máxima (V)	Eficiência Iuminosa (cd/A)
100% PFF	14	18	18,7	20	4,9 x 10 <sup>-9</sup>
95% PFF 5% rubreno	14	22	278,0	19	8,7 x 10 <sup>-8</sup>
90% PFF 10% rubreno	9	14	224,0	14	6,4 x 10 <sup>-8</sup>
80% PFF 20% rubreno	7	13	125,6	13	5,0 x 10 <sup>-8</sup>
50% PFF 50% rubreno	7	11	156,0	11	3,2 x 10 <sup>-8</sup>

Avaliando os valores apresentados na Tabela 11 é possível observar que os dispositivos formados com maiores proporções de rubreno apresentam menores valores de tensão de limiar, chegando a cair pela metade quando comparado ao dispositvo produzido com o polímero puro, porém os valores de tensão máxima diminuiram, exceto no caso da proporção 95% PFF e 5% rubreno, que apresenta um pequeno aumento da tensão máxima.

A diminuição das tensões de limiar dos dispositivos dopados comprova o que era esperado que ocorresse com o processo de dopagem do polímero com o rubreno, onde o dopante atuaria como um facilitador no transporte de carga, elétrons e lacunas, entre as cadeias poliméricas, permitindo que a quantidade de energia necessária para promover a condução elétrica no polímero fosse reduzida [111-112].

Avaliando os valores de luminância, se observa que os dispositivos dopados apresentam valores de luminância mais intensos do que o dispositivo produzido somente com o polímero puro, e em menores valores de tensão, ou seja, apresentam uma luminância mais intensa quando polarizados em tensão menores, o que possivelmente ocorre devido ao equilíbrio de cargas no sistema ser atingido em menores tensões.

Os dispositivos dopados apresentaram ainda maior eficiência luminosa quando comparados ao dispositivo de polímero puro, porém os valores apresentados, obtidos pela razão ente a luminância e densidade de corrente máximas, encontram-se inferiores aos valores de eficiência luminosa apresentados na literatura para dispositivos produzidos a partir de polifluorenos, como no caso do poli(9,9-dioctilfluoreno), que apresenta valores de eficiência luminosa em torno de 0,25 cd/A [113].

Na literatura alguns trabalhos com diodos emissores de luz produzidos com polímeros da classe dos polifluorenos apresentam-se com tensão de limiar de 3,5 V e início de luminância (0,1 cd/m2) em aproximadamente 5V e valores de luminância em torno de 600 cd/m2 em 20 V, enquanto outros apresentam tensão de limiar em 2V e valores de luminância em torno de 100 cd/m2 em 2,6 V e 1000 cd/m2 em 3,1 V [113-114].

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 11 é possível observar que, no caso dos dispositivos dopados, os valores de tensão de limiar decaíram para todas as concentrações quando comparados ao dispositivo do polímero puro, e os valores de luminância aumentaram. Observou-se que com o aumento da concentração de rubreno

nos sistemas dopados ocorreu um aumento da luminância, que atingiu valores máximos em menores tensões. Um caso particular foi observado para a proporção mássica PFF:rubreno de 95:5, onde o valor de tensão máxima foi maior do que os demais, além de apresentar luminância mais intensa, apesar da concentração de rubreno ter sido a menor do conjunto de amostras dopadas avaliado.

Todos os dispositivos apresentaram uma resposta elétrica típica de diodo. À medida que a densidade de corrente aumenta, a intensidade luminosa do dispositivo fica mais intensa, conforme ilustrado pela Figura 73.

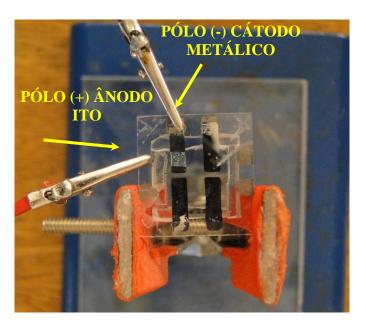


Figura 73 - Esquema do dispositivo excitado eletricamente.

A Figura 74 ilustra a variação da eletroluminescência do dispositivo com polímero puro polarizado a 10, 15 e 20 volts, respectivamente, onde é possível observar que à medida que a tensão aumenta a intensidade luminosa também aumenta, porém após atingir a tensão máxima a densidade de corrente e a intensidade começam a decair (Figura 74 (c)); a 20 V, a tensão aplicada no dispositivo já ultrapassou a tensão máxima de 18 V (Tabela 11).

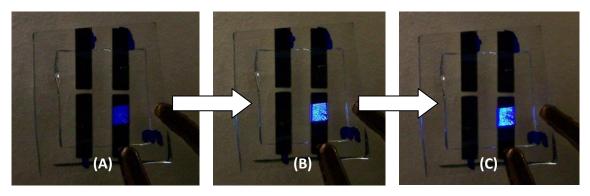


Figura 74 – Registro fotográfico do dispositivo com polímero puro excitado eletricamente em (A) 10 V; (B) 15 V; (C) 20 V.

## 5.2.3 Caracterização óptica

Os espectros de eletroluminescência colhidos dos dispositivos, quando submetidos a tensões de 10 V e 20 V, estão apresentados nas Figuras 75 e 76, respectivamente.

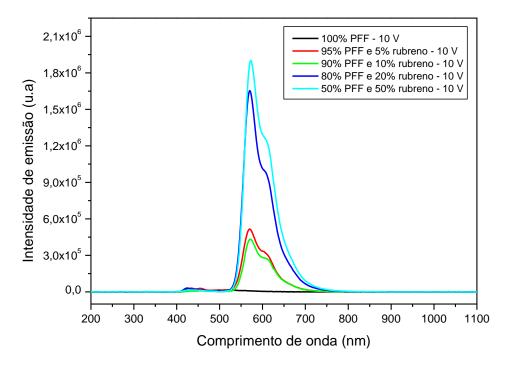


Figura 75 - Espectros de emissão de todos os dispositivos excitados com 10 volts.

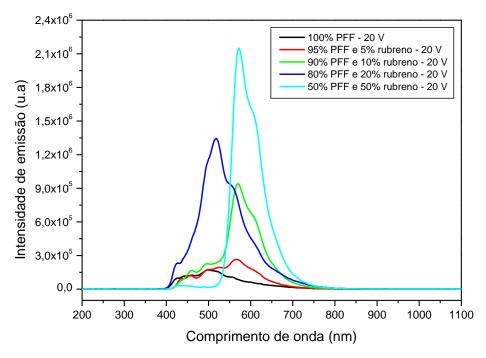


Figura 76 - Espectros de emissão de todos os dispositivos excitados com 20 volts.

Observando os espectros de eletroluminescência dos PLEDs, verificou-se que a intensidade de emissão aumentou cerca de 20 vezes à medida que as proporções de rubreno aumentaram nas composições dos dispositivos dopados, sendo que a menor intensidade observada foi a do dispositivo de PFF puro, com emissão na faixa entre 400 nm e 600 nm, e a maior foi a do dispositivo com 50% de rubreno na dopagem, com pico máximo de emissão em 560 nm. O mesmo comportamento foi observado para as tensões de 10 volts e 20 volts.

Comparando os espectros de fotoluminescência das amostras em filme (Figura 63) com os espectros de eletroluminescência (Figuras 75 e 76) observa-se que há um deslocamento dos picos, sendo que no caso dos espectros eletroluminescentes os picos aparecem somente no comprimento de onda de 560 nm para os dispositivos dopados, enquanto nos espectros de fotoluminescência, quando excitados em 360 nm, as amostras dopadas apresentam picos de emissão na faixa entre 410 nm e 450 nm e picos intensos em 560 nm.

Um caso particular foi observado para o dispositivo com a proporção de 80% PFF e 20% rubreno, que apresentou uma alteração da cor emitida a partir de 20 V (Figura 77), inicialmente o dispositivo emitia uma coloração amarelada e acima de 20 V iniciou um

processo de alteração da coloração, passando a emitir a cor azul, até a tensão máxima de 30 V. O espectro eletroluminescente colhido em 20 volts apresenta um deslocamento do pico de emissão com relação aos demais dispositivos dopados, sendo, neste caso, o pico de emissão em 510 nm. O efeito observado ocorreu pontualmente no caso da proporção 80% PFF e 20% rubreno e não foi possível a reprodução deste dispositivo com as mesmas proporções por mais de uma vez, portanto o fato não pôde ser conclusivo.

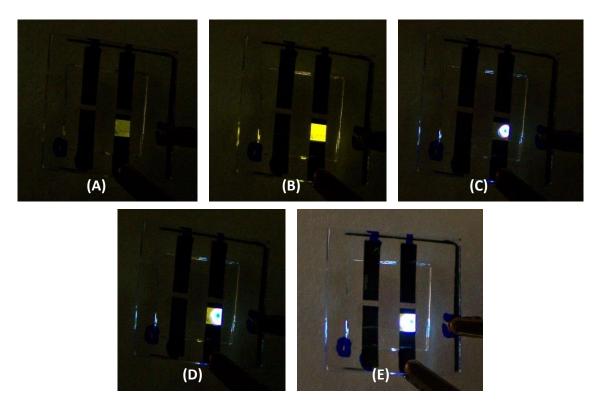


Figura 77 – Registro fotográfico do dispositivo com 80% PFF e 20% rubreno excitado eletricamente em (A) 10 V; (B) 20 V; (C) 20 V – início da alteração da coloração, (D) 25 V – alteração da coloração e (E) 30V – emitindo no azul.

As coordenadas de cromaticidade de todos os dispositivos foram obtidas com base nos espectros de eletroluminescência colhidos em 20 volts e estão apresentadas na Tabela 12 e na Figura 78. As coordenadas de cromaticidade dos dispositivos se apresentaram de forma ordenada em relação à composição, sendo que se observa a maior diferença de coloração entre o dispositivo de PFF puro em relação aos dopados, reforçando o que já havia sido observado nos espectros de eletroluminescência, onde o dispositivo de PFF puro apresenta emissão em torno de 410 nm (azul), enquanto os

demais dispositivos dopados apresentam emissão próxima a 560 nm (amarelo esverdeado), com alguns pequenos deslocamentos.

Tabela 12 – Coordenadas de cromaticidade.

Dispositivos	Coordenada de cromaticidade		Registro fotográfico
Dispositivos	X	у	Registro rotogranico
(A) 100% PFF	0,17	0,18	
(B) 95% PFF 5% rubreno	0,38	0,48	F2 5%
(C) 90% PFF 10% rubreno	0,34	0,44	P2 101
(D) 80% PFF 20% rubreno	0,44	0,55	
(E) 50% PFF 50% rubreno	0,45	0,54	F2 50

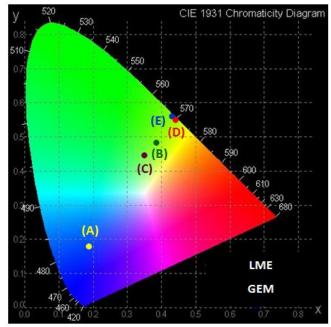


Figura 78 – Coordenadas de cromaticidade.

## **6 CONCLUSÕES**

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da aplicação de um novo polímero, o poli [2,7–(9,9–dioctilfluoreno)–alt–1,4–fluorfenileno], dopado com o 5,6,11,12–tetrafenilnaftaceno (rubreno), como camada ativa de diodos emissores de luz poliméricos, os PLEDs.

O polímero eletroluminescente foi sintetizado com sucesso através da rota de Suzuki, e o rendimento do processo de síntese polimérica de 95%. A análise de GPC indicou valores de massa molar que classificam o material sintetizado como polímero, com grau de polimerização de 44,4.

As análises térmicas indicaram a presença de um pico de fusão a temperatura de 145°C, por análise de DSC, e início de degradação em torno de 200°C, pela análise de TGA. As análises do polímero por FTIR, EDX e <sup>1</sup>HRMN comprovaram a presença na sua estrutura de anéis aromáticos, grupos CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> e hidrocarbonetos fluorados. A partir dos dados da análise de EDX foi possível calcular o rendimento da síntese de polimerização que foi de 85%. A difratometria de DRX indicou 9% de grau de cristalinidade do polímero, tratando-se, portanto, de um polímero semicristalino, conforme previamente indicado pela análise DSC.

A dopagem do polímero polifluoreno fluorado com o rubreno, cujos materiais apresentam grupos cromóforos característicos e que interagem de maneiras distintas com a radiação eletromagnética em faixas de absorção e emissão diferentes, apresentaram interação fotofísica entre eles, comprovada pelas análises de espectroscopia no UV-Vis. Entretanto as interações diferem dependendo do estado físico da mistura, em solução ou em filme, sendo que o comportamento das amostras em filme se assemelha muito ao comportamento eletroluminescente observado nos dispositivos. Os sistemas dopados, quando analisados em solução e excitados em 300 nm, apresentam fluorescência em duas regiões diferentes do espectro eletromagnético, em 410 nm e em

560 nm, ou seja, tanto o polímero quanto o rubreno apresentam resposta emissiva, cada um em sua região característica do espectro eletromagnético.

Já quando excitados em 360 nm apresentaram picos de emissão somente em 410 nm, região característica do polímero, porém os espectros das soluções dopadas apresentaram aumento da intensidade do pico de emissão em 410 nm, fato este atribuído à contribuição do rubreno, que quando excitado em 360 nm apresenta uma pequena emissão em torno de 410 nm.

Os materiais dopados, quando analisados em filme e excitados em 360 nm, apresentaram bandas de emissão, na faixa entre 410 nm e 450 nm e outra com máxima em 560 nm, diferente do observado nas amostras dopadas em solução e excitadas no mesmo comprimento de onda. Esta alteração no comportamento das amostras pode ser atribuída à maior proximidade entre as moléculas no estado sólido melhorando a interação e a transferência de energia entre os cromóforos. Possivelmente o mesmo não ocorre em solução, devido as maiores distâncias moleculares, aumentando a possibilidade de desativação não emissiva.

Quanto aos dispositivos preparados com o polímero puro, quando caracterizados eletricamente, apresentaram valores de tensão de limiar e luminância de 14 V e 18,7 cd/m², respectivamente, enquanto os dispositivos dopados apresentaram tensão de limiar variando entre 14 V e 7 V, e luminância entre 125 e 278 cd/m², aproximadamente. Observou-se ainda que houve um decréscimo dos valores de tensão onde a intensidade luminosa foi mais intensa quanto maior a concentração de rubreno no dispositivo, ou seja, o aumento da concentração de rubreno provocou um aumento da luminância, atingindo o máximo em menores tensões.Os dispositivos apresentam uma resposta elétrica típica de diodos. A intensidade luminosa do dispositivo se intensificou a medida que a densidade de corrente aumentou, atingindo um máximo em tensões entre 10 V e 20 V, aproximadamente, seguidas de uma redução.

Os espectros colhidos dos PLEDs mostram que os dispositivos preparados a partir do polímero puro apresentam baixa intensidade de emissão quando comparados aos dispositivos dopados. A dopagem intensificou os picos de emissão em 560 nm em aproximadamente 20 vezes, considerando o pico máximo o do dispositivo 50% polímero e 50% rubreno e o mínimo o do dispositivo do polímero puro, em 400 nm.

Contudo, podemos dizer que os materiais dopados apresentaram desempenho interessante quando utilizados como camada ativa dos diodos emissores de luz, pois apresentaram menores valores de tensão de limiar, entre 7 V e 9 V, e elevados valores de luminância, entre 125 e 280 cd/m², em menores valores de tensão, variando entre 11 V e 19 V, quando comparados aos dispositivos produzidos com o polímero puro, que apresentou valores de tensão de limiar de 14 V, luminância máxima de 18 cd/m² a tensão de 20 V, além da possibilidade de alteração da cor de emissão do dispositivo, que pode variar entre o azul e o amarelo de acordo com a proporção da dopagem, sendo que para as maiores proporções polímero: rubreno, de 80:20 e 50:50, a cor tende a alterar do azul para o amarelo.

## **7 PUBLICAÇÕES**

- 1. BARBERATO, F; TAKIMOTO, H. G.; CORREIA, F. C.; SANTOS, E. R.; SANTOS, G.; ONMORI, R. K.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M.; HUI, W.S.; **Poli(fluoreno) Fluorado Puro e Dopado com Rubreno**; 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, **2011**, Campos do Jordão;
- 2. TAKIMOTO, H. G.; BARBERATO, F.; CORREIA, F. C.; SANTOS, E. R.; SANTOS, G.; ONMORI, R. K.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M.; HUI, W.S.; Polifluorenos Síntese, Caracterização e Preparação de Dispositivos Eletroluminescentes, 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão;
- 3. BARBERATO, F.; TAKIMOTO, H. G; SANTOS, E. R.; ONMORI, R. K.; FONSECA, F. J.; HUI, W.S.; **Preparation and Charcterization of doped conjugated polymer for OLEDs**; XI Encontro da SBPMAT. **2012**, Florianópolis;
- 4. TAKIMOTO, H. G.; BARBERATO, F.; CORREIA, F. C.; SANTOS, E. R.; SANTOS, G.; ONMORI, R. K.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M.; HUI, W.S.; PLEDS of conjugated Polymers based in polyfluorene; XI Encontro da SBPMAT. 2012, Florianópolis;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PARK, M., LEE, J., JUNG, I., PARK J., KONG, H., OH, J., HWANG, D., SHIM, H.; Synthesis, Characterization, and Electroluminescence of Polyfluorene Copolymers Containing T-Shaped Isophorone Derivatives. 2009;
- [2] HÜMMELGEN, I. A., ROMAN, L. S., LIMA, J. R.; Polímeros conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998;
- [3] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B; **Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers**, *Nature*, **1990**, vol.347, p.539-541;
- [4] GUSTAFSSON, G., CAO, Y., TREACY, G. M., KLAVETTER, F., COLANERI, N., HEEGER, A.; Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, *J. Nature*, **1992**, vol. 357, p.477–479;
- [5] AKCELRUD, L.; **Electroluminescent Polymers.** *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, vol. 28, p.875;
- [6] FUKUDA, M., SAWADA, K., YOSHINO, K.; Fusible Conducting Poly(9-alkylfluorene) and Poly(9,9-dialkylfluorene) and Their Characteristics, *Jnp. J Appl Phys*, **1989**, vol. 28, p.1433–1435;
- [7] TSAI, L. R., LI, C. W., CHEN, Y. J; Synthesis, characterization, and optoelectronic properties of hyperbranched polyfluorenes containing pendant benzylether dendrons, *Polym Sci Part A: Polym Chem,* **2008**, vol. 46, p.5945–5958;
- [8] LEE, J. H., HWANG, D. H.; Alkoxyphenyl-substituted polyfluorene: a stable blue-light-emitting polymer with good solution processability, *Chem Commun*, **2003**, vol. 22, p.2836–2837;

- [9] HERGUTH, P., JIANG, X., LIU, M. S., JEN, A. K. Y.; **Highly Efficient Fluorene- and Benzothiadiazole-Based Conjugated Copolymers for Polymer Light-Emitting Diodes,** *Macromolecules,* **2002**, vol. 35, p.6094–6100;
- [10] MATTOUSSI, H., MURATA, H., MERRITT, C. D., IIZUMI, Y., KIDO, J., KAFAFI, Z. H.; Photoluminescence quantum yield of pure and molecularly doped organic solid films, *J. Appl. Phys.*, **1999**, vol. 86, p.2642;
- [11] PETRENKO, T., KRYLOVA, O., NEESE, F., SOKOLOWSKI, M.; Optical absorption and emission properties of rubrene: insight from a combined experimental and theoretical study, *New Journal of Physics*, 2009, vol. 11, p.23;
- [12] BIRKS, J. B.; Photophysics of Aromatic Molecules, Wiley-Interscience, 1970.
- [13] LEWITZKA, F., LÖHMANNSRÖBEN, H. G.; Investigation of Triplet Tetracene and Triplet Rubrene in Solution, *Z. Phys. Chem.*, **1986**, vol. 150, p. 69-86;
- [14] CALLISTER, W. D. Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Quinta Edição LTC, 2002;
- [15] ZHAO, J., XIE, S., HAN, S., YANG, Z., LINA, Y, YANG, T.; Organic light-emitting diodes with AZO films as electrodes, *Synthetic Metals*, 2000, vol. 114; p.251-254;
- [16] SANTOS, E. R.; Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008;
- [17] ABHISHEK, P., KULKARNI, A. P., CHRISTOPHER, J., TONZOLA, C. J., BABEL, A., JENEKHE, S. A., **Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes**, *Chem. Mater.* **2004**, vol. 16, p.4556-4573;
- [18] FRIEND, R. H., GYMER, R. W., HOLMES, A. B., BURROUGHES, J. H., MARKS, R. N., TALIANI, C., BRADLEY, D. D. C., DOS SANTOS, D. A., BRÈDAS, J. L., LÖGDLUND, M., SALANECK, W. R.; Electroluminescence in conjugated polymers; *Nature*, 1999, vol. 397;

- [19] DEUS, J.F.; **Dispositivos poliméricos emissores de luz branca**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, **2008**;
- [20] DOS SANTOS, G.; Estudo de dispositivos orgânicos emissores de luz empregando complexos de terras raras e de metais de transição, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008;
- [21] PARKER, C.A.; **Photoluminescence of Solutions**, *American Elsevier*, **1968**;
- [22] FRIEND, R.H. Semiconductor device physics of conjugated polymers, *Sol. Stat. Phys.*, **1995**, vol. 49, p.1;
- [23] HALLS, J. J. M.; **Photoconductive Properties of Conjugates Polymers**, St John's College, University of Cambridge, **1997**;
- [24] GREENHAM, N.C.; **Eletroluminescence in Conjugated Polymers**, Clare College, University of Cambridge, **1995**;
- [25] GLOGAUER, A.; Síntese e Caracterização Fotofísica de dois Copolímeros Eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno, Dissertação Mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2004;
- [26] BURROWS, P. E., BULOVIC, V., FORREST, S. R., SAPOCHAK, L. S., MCCARTY, D. M., THOMPSON, M. E.; **Reliability and degradation of organic light emitting devices**, *Applied Physics Letters*, **1994**, vol. 65, p.2922;
- [27] BORGES, C. A. M.; **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, São Paulo, **2001**;
- [28] SALANECK, W. R.; STAFSTRÖM, S., BRÉDAS, J. L; **Conjugated Polymer Surfaces and Interfaces**: Electronic and Chemical Structure of Interfaces for Polymer Light Emitting **Devices**, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **1996**;

- [29] AKCELRUD, L.; OLIVEIRA, H. P. M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARS, T. D. Z.; **Dispositivos poliméricos eletroluminescentes**; *Quim. Nova*, **2006**, vol. 29, p.277-286;
- [30] SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)x, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, vol. 16, p.578-580;
- [31] CHIANG, C. K., FICHER, C.R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S.C., MACDIARMID, A. G.; **Electrical Conductivity in doped Polyacetylene**, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, vol. 39, p.1098;
- [32] TANG, C.W., VANSLYKE, S.A.; **Organic electroluminescent diodes**, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, vol. 51, p.913;
- [33] MACHADO, A. M., MOTTA NETI, J. D., COSSIELLO, R. F., ATVARS, T.D.Z., KARASZ, F.E., AKCELRUD, L.; Photophysical study of a conjugated—non-conjugated PPV-type electroluminescent copolymer, *Polymer*, 2005, vol. 46, p.2452-2460;
- [34] DEUS, J.F., ANDRADE, M.L., ATVARS, T.D.Z., AKCELRUD, L.; **Photo and electroluminescence studies of poly(methyl methacrylate-co-9-anthryl methyl methacrylate)**, Chem. Phys., **2004**, vol. 297, p.117;
- [35] DEUS, J. F., CORRADINI, W. A., ATVARS, T. D. Z., AKCELRUD, L.; Relaxations of Poly(methyl methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups, *Macromolecules*, **2004**, vol. 37, p. 6938-6944;
- [36] RABEK, J. F.; Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers, *John Wiley & Sons*, **1987**, Stockholm, cap. 1;
- [37] THYRHAUG, E., SORENSEN, T. J., GRYCZYNSKI, I., GRYCZYNSKI, Z., LAURSEN, B. W., Polarization and Symmetry of Electronic Transitions in Long Fluorescence lifetime Triangulenium Dyes, J. Phys. Chem., 2013, vol. 117, p. 2160–2168;
- [38] ATVARS, T.D.Z., MARTELLI, C.; **Espectroscopia de Luminescência**. Disponível em <a href="http://www.chemkeys.com">http://www.chemkeys.com</a>; Acesso em: 30 de Junho de 2012;

- [39] GUILLET, J.; Polymer photophysics and photochemistry, Cambridge University, 1987;
- [40] CORRADINI, W. A.; Caracterização de amostras comerciais de polipropileno e estudo de seus processos de relaxação por espectroscopia de fluorescência, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997;
- [41] BOARDMAN, F. H., GRICE, A. W., RÜTHER, M. G., SHELDON, T. J., BRADLEY, D. D. C., BURN, P. L.; **A New Electron-withdrawing Group Containing Poly(1,4-phenylenevinylene)**, *Macromolecules*, **1999**, vol. 32, p.111-117;
- [42] KREYENSCHMIDT, M., KLAERNER, G., FUHRER, T., ASHENHURST, J., KARG, S., CHEN, W. D., LEE, V. Y., SCOTT, J. C., MILLER, R. D.; Thermally Stable Blue-Light-Emitting Copolymers of Poly(alkylfluorene), *Macromolecules*, **1998**, vol. 31, p.1099-1103;
- [43] BOUILLUD, A. D., LE'VESQUE, I., TAO, Y., D'IORIO, M.; Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based ð-Conjugated Polymers, *Chem. Mater.*, **2000**, vol. 12, p.1931-1936;
- [44] KAMESHIMA, H., NEMOTO, N., ENDO, T.; Synthesis and Properties of Fluorene-Based Fluorinated Polymers, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2001, vol. 39, p.3143–3150;
- [45] TALHAVINI, E.; Estudo da fotodecomposição de corantes xantenicos em matrizes de poli(vinil alcool), Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2000;
- [46] SABADINI, E.; **Estudo das relaxações de polímeros utilizando sondas luminescentes,** Tese de Mestrado; Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, **1988**;
- [47] WILLIANS, A.T.R., WINFIELD, S.A., MILLER, J.N.; Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer, *Analyst*, **1983**, vol. 108, p.1067;

- [48] DHAMI, S., MELLO, A.J., RUMBLES, G., BISHOP, S.M., PHILLIPS, D., BEEBY, A.; Phythalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect, *Photochem. Photobiol.*, **1995**, vol. 61, p.341;
- [49] DEMASA, J. N., CROSBY, G. A.; **The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields,** *The journal of physical chemistry,* **1971**, vol. 75, p.991-1024;
- [50] DEMAS, J. N., CROSBY, G. A.; Measurement of photoluminescence quantum yields. Review., *Journal of Physical Chemistry*, **1971**, vol. 75, p.991-1024;
- [51] GRICE, A. W., BRADLEY, D. D. C., BERNIUS, M. T., INBASEKARAN, M., WU, W. W., WOO, E. P.; **High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes**; *Applied Physics Letters*, **1998**, vol. 73, p. 629-631;
- [52] PEI, J., LIU, X., CHEN, Z., ZHANG, X., LAI, Y., HUANG, W.; First Hydrogen-Bonding-Induced Self-Assembled Aggregates of a Polyfluorene Derivative, *Macromolecules*, 2003, vol. 36, p.323-327;
- [53] BURROWS, H. D., MELO, J. S., SERPA, C., ARNAUT, L. G., MIGUEL, M. G., MONKMAN, A. P., HAMBLETT, I., NAVARATNAM, S.; **Triplet state dynamics on isolated conjugated polymer chains,** *Chem. Phys.*, **2002**, vol. 285, p.3-11;
- [54] HERZ, L. M., SILVA, C., PHILLIPS, R. T., SETAYESH, S., MÜLLEN, K.; Exciton migration to chain aggregates in conjugated polymers: influence of side-chain substitution, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, vol. 347, p. 318-324;
- [55] MESKERS, S. C. J., HÜBNER, J., OESTREICH, M., BÄSSLER, H., Time-resolved fluorescence studies and Monte Carlo simulations of relaxation dynamics of photoexcitations in a polyfluorene film, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, vol. 339, p. 223;
- [56] BUCKLEY, A. R., RAHN, M. D., HILL, J., CABANILLAS-GONZALEZ, J., FOZ, A. M., BRADLEY, D. D. C., Energy transfer dynamics in polyfluorene-based polymer blends, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, vol. 339, p. 331-336;
- [57] GENG, Y., TRAJKOVSKA, A., KATSIS, D., OU, J. J., CULLIGAN, S. W., CHEN, S. H.; Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Monodisperse Chiral Oligofluorenes, J. Am. Chem. Soc., 2002, vol. 124, p. 8337-8347.

- [58] MESKERS, S. C. J., HÜBNER, J., OESTREICH, M., BÄSSLER, H., **Dispersive Relaxation Dynamics of Photoexcitations in a Polyfluorene Film Involving Energy Transfer: Experiment and Monte Carlo Simulations,** *J. Phys. Chem. B,* **2001**, vol. 105, p. 9139;
- [59] WEINFURTNER, K. H., WEISSORTEL, F., HARMGARTH, G., SALBECK, J.; **Novel** amorphous molecular materials for organic light-emitting devices, *Proc. SPIE.*, **1998**, vol. 3476, p. 40;
- [60] GENG, Y. H., KATSIS, D., CULLIGAN, S. W., OU, J. J., CHEN, S. H., ROTHBERG, L. J.; Fully Spiro-Configured Terfluorenes as Novel Amorphous Materials Emitting Blue Light, *Chem. Mater.*, **2002**, vol. 14, p. 463;
- [61] KATSIS, D., GENG, Y. H., CULLIGAN, S. W., TRAJKOVSKA, A., CHEN, S. H., ROTHBERG, L.; Spiro-Linked Ter-, Penta-, and Heptafluorenes as Novel Amorphous Materials for Blue Light Emission, Chem. Mater., 2002, vol. 14, p. 1332;
- [62] LECLERC, M.; **Polyfluorenes: Twenty Years of Progress**, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2001**, vol. 39, p. 2867-2873;
- [63] SCHERF, U.; LIST, E. J. W.; Semiconducting Polyfluorenes Towards Reliable Structure-Property Relationships, *Advanced Materials*, **2002**, vol. 14, p.477-487;
- [64] KLAERNER, G., MILLER, R. D.; Polyfluorene Derivatives: Effective Conjugation Lengths from Well-Defined Oligomers, *Macromolecules*, **1998**, vol. 31, p. 2007-2009;
- [65] TADA, K., SONODA, T., YOKOTA, Y., KOBASHI, K., YOSHINO, K.; **Hole injection from diamond into conducting polymer,** *J. Appl. Phys.*, **1998**, vol. 84, p. 5635;
- [66] YAMAMOTO, T., MORITA, A., MIYAZAKI, Y., MARUYAMA, T., WAKAYAMA, H., ZHOU, Z. H., NAKAMURA, Y., KANBARA, T.; Preparation of  $\pi$ -conjugated poly(thiophene-2,5-diyl), poly(p-phenylene), and related polymers using zerovalent nickel complexes. Linear structure and properties of the  $\pi$ -conjugated polymers, *Macromolecules*, 1992, vol. 25, p. 1214-1223;
- [67] KANNAN, R., HE, G. S., YUAN, L., FAMING, X., PRASAD, P. N., DOMBROSKIE, A. G., REINHARDT, B. A., BAUR, J. W., VAIA, R. A., TAN, L. S.; **Diphenylaminofluorene-Based**

- Two-Photon-Absorbing Chromophores with Various  $\pi$ -Electron Acceptors, *Chem. Mater.*, **2001**, vol. 13, p.1896-1904;
- [68] DING, J., DAY, M., ROBERTSON, G., ROOVERS, J., Synthesis and Characterization of Alternating Copolymers of Fluorene and Oxadiazole, *Macromolecules*, 2002, vol. 35, p. 3474-3483;
- [69] RANGER, M., RONDEAU, D., LECLERC, M.; **New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping,** *Macromolecules*, **1997**, vol. 30, p. 7686;
- [70] MIYAURA, N., SUZUKI, A.; Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, **1995**, vol. 95, p. 2457;
- [71] SETAYESH, S., MARSITZKY, D., MÜLLEN, K.; Bridging the Gap between Polyfluorene and Ladder-Poly-p-phenylene: Synthesis and Characterization of Poly-2,8-indenofluorene, *Macromolecules*, 2000, vol. 33, p. 2016;
- [72] SUZUKI A.; Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1999**, vol. 576, p. 147–168;
- [73] KOTHA, S., LAHIRI, K., KASHINATH, D.; Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis, *Tetrahedron*, **2002**, vol. 58, p.9633-9695;
- [74] MIYAURA N.; Cross-Coupling Reactions, Topics in Current Chemistry, 2002, vol. 219, p. 11-59;
- [75] ZHONG, H. L., WONG, M. S., FUKUTANI, H., TAO, Y.; **Full Emission Color Tuning in Bis-Dipolar Diphenylamino-Endcapped Oligoarylfluorenes**, *Chemistry of Materials*, **2005**, vol. 17, p.5032-5040;
- [76] ASSAKA, A. M.; Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro ópticos, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006;

- [77] INBASEKARAN, M., WU, W., WOO, E. P.; Process for preparing conjugated polymers. US Patent 5777070, 1998.
- [78] JANG, S. H., TAI, T. B., KIM, M. K., HAN, J. W., KIM, Y., SHIN, S. C., YOON, Y. J., KWON, S. K., LEE, S. G.; Synthesis and Physical Properties of Decylbithiophene End-Capped Oligomers Based on Naphthalene, Anthracene and Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene, Korean Chem. Soc, 2009, vol. 30, p. 618-622;
- [79] CAMPOS, J. S. C., NETO, J. F.; **PPY Polímero semicondutor sintetizado fotoquimicamente e dopado com ácidos aromáticos;** *CONAMET/SAM-Simpósio Materia,* Departamento de Tecnologia de Polímeros, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, **2002**;
- [80] FILHO D. A., KIM, E. G., BRÉDAS, J. L., Transport Properties in the Rubrene Crystal: Electronic Coupling and Vibrational Reorganization Energy, Advanced Materials, 2005, vol. 17, No.8. Weinheim, p. 1072-1076;
- [81] HOFKENS, J., COTLET, M., VOSCH, T., TINNEFELD, P., WESTON, K. D., EGO, C., GRIMSDALE, A., MÜLLEN, K., BELJONNE, D., BRÉDAS, J. L., JORDENS, S, SCHWEITZER, G., SAUER, M., SCHRYVER, F. D, Revealing competitive Förster-type resonance energy-transfer pathways in single bichromophoric molecules, *PNAS*, 2003, vol. 100, p. 13146-13151;
- [82] PODZOROV, V., MENARD, E., BORISSOV, A., KIRYUKHIN, V., ROGERS, J. A., GERSHENSON, M. E.; Intrinsic Charge Transport on the Surface of Organic Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, vol. 93;
- [83] KYTKA, M., GISSLEN, L., GERLACH, A., HEINEMEYER, U., KOVÁČ, J., SCHOLZ, R., SCHREIBER, F., **Optical spectra obtained from amorphous films of rubrene: Evidence forpredominance of twisted isomer**, *The Journal Of Chemical Physics*, **2009**, vol. 130;
- [84] BURGDORFF, C., LDHMANNSRÖBEN, H.-G., Photophysical properties of tetracene derivatives in solution III. Thermally activated nonradiative processes and triplet state properties, *Journal of Luminescence*, **1994**, vol. 59, p.201—208
- [85] BRAGA et al.; Bulk electrical properties of rubrene single crystals: Measurements and analysis, *Physical Review B*, **2008**, vol. 77;

- [86] CORREIA, C. F.; Copolímeros Emissores de Luz Contendo Grupos Fluoreno e Quinolina: Preparação, Caracterização e Montagem de LEDs, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009;
- [87] ZHANG, T., WANG, R., REN, H., CHEN, Z., LI, J.; Deep blue light-emitting polymers with fluorinated backbone for enhanced color purity and efficiency, *Polymer*, **2012**, vol. 53, p. 1529-1534;
- [88] BRADLEY, D. D. C., GRELL, M., GRICE, A., TAJBAKHSH, A. R., O'BRIEN, D. F., BLEYER, A.; Polymer light emission: Control of properties through chemical structure and morphology, *Opt. Mater.*, **1998**, vol. 9, p. 1–11;
- [89] GRELL, M., BRADLEY, D. D. C., INBASEKARAN, M., WOO, E. P.; A glass-forming conjugated amin-chain liquid crystal polymer for polarised electroluminescence applications. *Adv. Mater.*, **1997**, vol. 9, p. 798–802;
- [90] FARIA, G. C., **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlação com a fotoluminescência**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, **2008**;
- [91] CHEN, J., CHANG, C., CHANG, Y., CHEN, C., CHEN, H., CHEN, S.; **Gelation and Its Effect on the Photophysical Behavior of Poly(9,9-dioctylfluorene-2,7-diyl) in Toluene.** *Macromolecules*, **2009**, vol. 42, p. 1306-1314;
- [92] PERES, L. O., ERRIEN, N., FAULQUES, E., ATHALIN, H., LEFRANT, S., MASSUYEAU F., WERY, J., FROYER, G., WANG, S. H.; Synthesis and characterization of a new alternating copolymer containing quaterphenyl and fluorenyl groups, *Polymer*, 2007, vol. 48, p. 98-104;
- [93] CANEVAROLO, S.V., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Ed. Artliber, **2007**;
- [94] BATHISTA, A. L. B., SILVA, E. O.; **Conhecendo Materiais Poliméricos**, Universidade Federal De Mato Grosso, **2003**;

- [95] Disponível em < www.chem.agilent.com >; Acesso em: 02 de Novembro de 2013;
- [96] GORDON, D.B., Principles and Techniques in Practical Biochemistry Spectroscopic Techniques, Wilson & J. Walker Eds, 1995, p.324-344;
- [97] AULT, A., DUDEK, G. O; **NMR an Introduction to proton: nuclear resonance spectroscopy, 1976**;
- [98] Disponível em <a href="http://us.mt.com/us/en/home/supportive content/specials/maw-ta-methodexcellence.html">http://us.mt.com/us/en/home/supportive content/specials/maw-ta-methodexcellence.html</a>; Acesso em: 02 de Novembro de 2013;
- [99] DEDAVID, B. A., MACHADO, G. G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicações e preparação de amostras**, EDIPUCRS, **2007**. Disponível em <a href="http://www.pucrs.br/edpucrs/online/microscopia.pdf">http://www.pucrs.br/edpucrs/online/microscopia.pdf</a>; Acesso em: 02 de Novembro de 2013;
- [100] MONTALTI, M., CREDI, A., PRODI, L., GANDOLFI, M. T.; Handbook of Photochemistry, CRC Press, Boca Raton, USA, 3rd ed, 2006;
- [101] BELKIND, A. **Plasma Cleaning of Metals: Lubricant Oil Removal**. *Metal Finishing*, **1996**, v. 94, p. 19-22;
- [102] GARCIA, T., BITTENCOURT, E.; **Plasma: tecnologia limpa.** 3rd Amazonic Green Materials Meeting, **2010**;
- [103] D'AGOSTINO R.; Plasma deposition, treatment, and etching of polymers, *Academic Press, INC.*, **1993**, p. 526;
- [104] TORSONI, G. B.; Estudo da influência do tratamento térmico em filmes supercondutores, do sistema BSCCO obtido pela técnica de spincoating, Tese de Doutorado, Ilha Solteira, São Paulo, **2012**;
- [105] BORNSIDE, D. E., MACOSKO, C. W., SCRIVEN, L. E.; **Spin coating: one dimensional model**, *Journal of Applied Physics*, **1989**, vol. 66, p. 5185-5193;

- [106] Disponível em < http://www.oceanoptics.com/products/hr2000.asp >; Acesso em: 02 de Novembro de 2013;
- [107] Disponível em < <a href="http://sensing.konicaminolta.asia/products/cs-100-luminance-and-color-meter/">http://sensing.konicaminolta.asia/products/cs-100-luminance-and-color-meter/</a>; Acesso em: 02 de Novembro de 2013;
- [108] SU, C., OU, Y., LIN, S., LAI, M., CHIU, C., CHEN, L., HSIEH, C., CHEN, S., SU, A.; Investigation of Equilibrium Melting of Polyfluorenes by Kratky-Porod Approximation, *National Synchrotron Radiation Research Center*, p. II-218;
- [109] **The Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers**, *Sadtler*, *Philadelphia: Research Laboratories*, **1980**;
- [110] CULLITY, B. D.; **Elements of X-ray diffraction**, Reading Massachusetts Addisson-Wesley Publishing Company, **1978**;
- [111] AZIZA, H., POPOVIC, Z. D., Study of organic light emitting devices with a 5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene rubrene doped hole transport layer, *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 80, p.2180-2182;
- [112] OKUMOTO, K., KANNO, H., HAMADA, Y., TAKAHASHI, H., SHIBATA, K., **High** efficiency red organic light-emitting devices using tetraphenyldibenzoperiflanthene doped rubrene as an emitting layer, *Applied Physics Letters*, **2006**, vol. 89;
- [113] GRICE, A. W., BRDLEY, D.D. C., BERNIUS, M. T., INBASEKARAN, M., WU, W. W., WOO, E. P. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes, *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, Vol. 73;
- [114] FRIEND, R.H., GYMER, R.W., HOLMES, A.B., BURROUGHES, J.H., MARKS, R.N., TALINI, D.D.C., DOS SANTOS, D.A., BREDAS, J.L., SALANECK, W.R.; **Electroluminescence in conjugated polymers**, *Nature*, **1999**, vol. 397, pg 121-128;