DANIEL JOSÉ DA SILVA

**ESTUDO DE COPOLÍMEROS A BASE DE FLUORENO E BENZOTIDIAZOL EM
DIODOS EMISSORES DE LUZ E CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POLIMÉRICAS**

São Paulo

2016

DANIEL JOSÉ DA SILVA

**ESTUDO DE COPOLÍMEROS A BASE DE FLUORENO E BENZOTIDIAZOL EM
DIODOS EMISSORES DE LUZ E CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POLIMÉRICAS**

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.

Área de concentração:

Materiais não metálicos

Orientadora: Prof^a Dr^a Wang Shu Hui

São Paulo

2016

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

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

da Silva, Daniel José

Estudo de copolímeros a base de fluoreno e benzotidiazol em diodos emissores de luz e células fotovoltaicas poliméricas / D. J. da Silva -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

170 p.

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

1.Polímeros conjugados 2.Célula solar polimérica 3.Diodo emissor de luz polimérico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

À minha mãe...

AGRADECIMENTOS

À orientadora Profa. Dra. Wang Shu Hui pela oportunidade, confiança, conhecimento e suporte para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do grupo MSc. Herick Garcia Takimoto, Satoru Yoshida e Dr. Emerson Roberto Santos pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Koji Onmori pela ajuda na confecção e caracterizações dos dispositivos produzidos neste trabalho.

À Dra. Debora T. Balogh pela ajuda com as análises de GPC dos polímeros sintetizados neste trabalho.

À Sra. Teresa Fumiyo Mori, técnica do Laboratório de Microeletrônica (LME), pelas medições de espessura dos filmes finos.

Ao CNPq e a CAPES pela assistência financeira durante o Mestrado.

Obrigado!

“These lessons that we've learned here

Have only just begun"

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	X
LISTA DE FIGURAS	XII
LISTA DE TABELAS	XVIII
RESUMO.....	XX
ABSTRACT	XXI

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	22
1.1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA	22
1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	25
1.2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	25
1.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	27
1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

CAPÍTULO II

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS	32
2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.2.1. POLÍMEROS SEMICONDUTORES	32
2.2.2. PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM MATERIAIS	36
2.2.3. POLIMERIZAÇÃO VIA ACOPLAMENTO DE <i>SUZUKI-MIYAUURA</i>	39
2.2.4. POLÍMEROS DERIVADOS DE FLUORENO	41
2.2.5. POLÍMEROS DERIVADOS DE BENZOTIADIAZOL.....	42

2.2.6. POLÍMEROS DERIVADOS DE TIOFENO	43
2.3. PARTE EXPERIMENTAL	44
2.3.1. MATERIAIS	44
2.3.2. MÉTODOS	45
2.3.2.1. SÍNTESE DOS POLÍMEROS.....	45
2.3.2.1.1. POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-CO-3-HEXIL-2,5-TIOFENO-CO-4,7-(2,1,3-BENZOTIADIAZOL)-CO-2,5-TIOFENO] (PDBTH).....	46
2.3.2.1.2. POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-ALT-4,7-BIS(2,5-TIOFENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL] (PDBT)	48
2.3.2.1.3. POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-ALT-4,7-BIS(3-HEXIL-2,5-TIOFENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL] (PDBH).....	49
2.3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	50
2.3.2.2.1. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H E ^{13}C	50
2.3.2.2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR	51
2.3.2.2.3. CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL - GPC.....	51
2.3.2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS.....	52
2.3.2.2.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	53
2.3.2.2.6. RENDIMENTO DA POLIMERIZAÇÃO	55
2.3.2.2.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	55
2.3.2.2.8. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	55
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
2.4.1. RENDIMENTO DAS POLIMERIZAÇÕES E MASSA MOLAR DOS MATERIAIS	55
2.4.2. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	58
2.4.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	63

2.4.4. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	64
2.4.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	80
2.4.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)	82
2.5. CONCLUSÕES	84
2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

CAPÍTULO III

DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS	94
3.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	94
3.1.1. DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS (PLEDS)	94
3.1.2. ARQUITETURA DOS DISPOSITIVOS PLEDs	95
3.1.3. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE PLEDs	98
3.1.4. CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS	99
3.1.4.1. CURVAS DE CORRENTE-TENSÃO (I-V) E DE DENSIDADE DE CORRENTE-TENSÃO-LUMINÂNCIA (J-V-L)	99
3.1.4.2. ESPECTRO DE ELETROLUMINESCÊNCIA (EL).....	100
3.1.4.3. COORDENADAS DE CROMATICIDADE - CIE.....	101
3.1.5. DESAFIOS E LIMITAÇÕES DOS PLEDs E OLEDs.....	101
3.2. PARTE EXPERIMENTAL	102
3.2.1. MATERIAIS	102
3.2.2. MÉTODOS	103
3.2.2.1. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE EM FILMES FINOS	104
3.2.2.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS COPOLÍMEROS NA FORMA DE FILME.....	105
3.2.2.3. FABRICAÇÃO DOS PLEDs.....	106

3.2.2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS DISPOSITIVOS PLEDs	109
3.2.2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	109
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	110
3.3.1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES FINOS	110
3.3.2. VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS COPOLÍMEROS NA FORMA DE FILME	112
3.3.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS DOS PLEDs	117
3.3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	122
3.4. CONCLUSÕES	124
3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

CAPÍTULO IV

CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS	131
4.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	131
4.1.1. CÉLULAS POLIMÉRICAS FOTOVOLTAICAS (PSCs)	131
4.1.2. ESPECTRO SOLAR COMO FONTE DE ENERGIA	132
4.1.3. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO	133
4.1.4. ARQUITETURA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POLIMÉRICAS	134
4.1.5. CARACTERIZAÇÃO DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS	137
4.1.6. DESAFIOS E LIMITAÇÕES DE PSCs	139
4.1.6.1. EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO	139
4.1.6.2. MORFOLOGIA EM PSCs	139
4.1.6.3. ESTABILIDADE E DEGRADAÇÃO	141
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	142
4.2.1. MATERIAIS	142
4.2.2. MÉTODOS	142

4.2.2.1. MEDIDAS ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE COPOLÍMERO COM PCBM.....	143
4.2.2.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DOS FILMES FINOS DE COPOLÍMERO COM PCBM	144
4.2.2.3. MONTAGEM DAS PSCS.....	144
4.2.2.4. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DAS PSCS	145
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	145
4.3.1. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DOS FILMES FINOS.....	145
4.3.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS FILMES FINOS DE COPOLÍMERO:PCBM.....	150
4.3.3. DIAGRAMA DE ENERGIA DAS CÉLULAS FOTOVOLTAICAS.....	154
4.3.4. PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS DAS PSCS	155
4.4. CONCLUSÕES	159
4.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	160

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS	165
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS	165
5.2. TRABALHOS PUBLICADOS.....	165
5.3. TRABALHOS SUBMETIDOS	167
5.1. APÊNDICES.....	167
5.1.1. APÊNDICE A – ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA E CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS PADRÕES PARA O CÁLCULO DOS RENDIMENTOS QUÂNTICOS DOS COPOLÍMEROS.....	167

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% m/m - Porcentagem em massa

E_g^{opt} - *Bandgap* óptico

$E_{\text{ox}}^{\text{onset}}$ - Potencial de início da oxidação

$\ddot{R}$ - Rendimento das polimerizações

λ_{onset} - Comprimento de onda onde o material inicia a absorção de luz

E_g^{EQ} - *Bandgap* eletroquímico

$E_{\text{red}}^{\text{onset}}$ - Potencial de início de redução

$P_{\text{AM1.5G}}(\lambda)$ - Espectro eletromagnético de acordo com a AM1.5G

A - Intensidade de absorção medida no espectrofotômetro

A - Unidade receptora de elétrons

Alq3 - Tris(8-hydroxyquinolato)alumínio

AM - Massa de ar ou *air mass*

b - Distância percorrida pelo feixe através da amostra

BDT - 2,1,3-benzotiadiazol

c - Concentração da espécie absorvente

CV - Voltametria cíclica

D – Unidade doadora de elétrons

DOF - 9,9-dioctilfluoreno

DSC - Calorimetria Diferencial Exploratória

E_A - Afinidade eletrônica

E_g - *Bandgap*

E_{inter} - Interações intermoleculares

E_{Res} - Energia de ressonância aromática

E_{sub} - Átomos ou grupos substituintes

ETL - Camada transportadora de elétron

E_{θ} - Planaridade da cadeia

FF - Fator de preenchimento

FRET - Transferência de energia ressonante Förster

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GPC - Cromatografia de permeação em gel

Grad - Inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada em função da concentração

Grad_R - Inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada para o rubreno

Grad_{SQ} - Inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada para o sulfato de quinina

HD - Disco Rígido

I_{in} - Irradiância incidente

IP - Potencial de ionização

ITO - Óxido de Índio e Estanho

J_{max} - Densidade de corrente no ponto onde a potencia da célula fotovoltaica é máxima

J_{sc} - Densidade de corrente de curto circuito

L - Caminho percorrido pela luz solar na atmosfera

L_0 - Comprimento do caminho zênite

M – Massa molar

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

M_n - Massa molar média numérica

M_w - Massa molar média ponderada

n - Fator idealidade

N_i - Número de cadeias poliméricas com massa molar M_i

OLED – Diodo emissor de luz orgânico

OPC – Célula fotovoltaica orgânica

PCBM - [6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico-metil éster

PDBH – Poli{2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-*alt*-[4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol]}

PDBT - Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-*alt*-4,7-bis(2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol]

PDBTH - Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-*co*-3-hexil-2,5-tiofeno-*co*-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)-*co*-2,5-tiofeno]

PEDOT:PSS – mistura poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(4-sulfonato de estireno)

PI - Índice de polidispersividade

PLED – Diodo emissor de luz polimérico

PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

PSC – Célula fotovoltaica polimérica

R - Subscrito que se refere à substância de referência utilizada

RMN – Espectrometria de ressonância magnética nuclear

RMN ^{13}C - Espectrometria de ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN 1H - Espectrometria de ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

R_s - Resistência em série

T - Temperatura

TGA - Análise Termogravimétrica

THF – Tetra-hidrofurano

u. a. – Unidades arbitrárias

UEPG - Universidade Estadual de Ponta Grossa

USP - Universidade de São Paulo

UV- Ultravioleta

UV-Vis - Ultravioleta-visível

$V_{\max}$ - Tensão elétrica no ponto onde a potencia da célula fotovoltaica é máxima

V_{oc} - Tensão de circuito aberto

LISTA DE SÍMBOLOS

°C – Graus Celsius

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - Microampère por centímetro quadrado

μm – Micrometro

A/cm^2 – Ampère por centímetro quadrado

Ag - prata

Ag^+ - Íons de prata

Al - Alumínio

c - Velocidade da luz no vácuo

cd/m^2 - Candela por metro quadrado

CDCL_3 – Clorofórmio deuterado

$\text{cm}^2/\text{V.s}$ – Centímetro quadrado por volt-segundo

ε - Absortividade molar

e - Carga do elétron

eV - Elétron-volt

fs – Femto segundo

h - Horas

HCl - Ácido Clorídrico

K_2CO_3 - Carbonato de Potássio

m – metro

mcd/A - milicandela por Ampère

min - Minutos

mmol – Milimol

mV - milivolt

$\text{M}\Omega$ – megaohm

M Ω /□ – megaohm por quadrado

ns - Nanosegundo

nW - NanoWatt

O₃ – Ozônio

rpm – Rotações por minuto

s – Segundo

V – Volt

W/m² – Watt por metro quadrado

η - Eficiência de conversão de uma célula solar

η - Índice de refração do solvente

λ - Comprimento de onda do fóton incidente

π - Orbital molecular ligante π

π^* - Orbital molecular antiligante π

σ - Orbital molecular ligante σ

σ^* - Orbital molecular antiligante σ

Φ - Rendimento quântico de fluorescência;

Ω - Ohm

Ω /□ – Ohm por quadrado

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

FIGURA 1.1 - NÚMERO DE ARTIGOS PUBLICADOS NA BASE DE DADOS <i>SCIENCE</i> <i>DIRECT</i> ..	24
FIGURA 1.2 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS.	26

CAPÍTULO II

FIGURA 2.1 - ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS POLÍMEROS CONJUGADOS.	33
FIGURA 2.2 - SOBREPOSIÇÃO DE ORBITAIS sp^2 E p_z NA DUPLA LIGAÇÃO ENTRE CARBONOS.	33
FIGURA 2.3 - DIAGRAMA DE ENERGIA REPRESENTANDO A INTERAÇÃO ENTRE OS ORBITAIS π E π^* E FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA DE BANDAS (HOMO, ORBITAL MAIS ALTO OCUPADO E LUMO, ORBITAL MAIS BAIXO DESOCUPADO) A MEDIDA QUE UMA MOLÉCULA DE TIOFENO AUMENTA SUA CONJUGAÇÃO π DURANTE A POLIMERIZAÇÃO.	34
FIGURA 2.4 - FATORES ESTRUTURAIS QUE AFETAM O BANDGAP DE POLÍMEROS CONJUGADOS ⁷	35
FIGURA 2.5 - INTERAÇÃO ORBITAL ENTRE UNIDADES ACEPTORA E DOADORA EM POLÍMEROS COM ARQUITETURA D-A ⁷	36
FIGURA 2.6 - DIAGRAMA DE <i>FRANCK-CONDON</i> RELATIVO AOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DE MOLÉCULAS.....	38
FIGURA 2.7 - CICLO CATALÍTICO PARA REAÇÕES DE ACOPLAMENTO CRUZADO DE <i>SUZUKI-MIYAUURA</i>	41
FIGURA 2.8 - ESTRUTURA QUÍMICA DO FLUORENO.	42
FIGURA 2.9 - ESTRUTURA QUÍMICA DO 2, 1, 3-BENZOTIADIAZOL.	42
FIGURA 2.10 - ESTRUTURA QUÍMICA DO TIOFENO (ESQUERDA) E DO 3-HEXILTIOFENO (DIREITA).....	43
FIGURA 2.11 – REPRESENTAÇÃO DA PREPARAÇÃO DOS COPOLÍMEROS.	46
FIGURA 2.12 - POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-ALT-4,7-BIS(3-HEXIL-2,5-TIOFENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL-ALT-4,7-BIS(2,5-TIOFENO)] (PDBTH).	47
FIGURA 2.13 - ROTA SINTÉTICA PARA OBTENÇÃO DO POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-ALT-4,7-BIS(2,5-TIOFENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL] (PDBT).	49

FIGURA 2.14 – ROTA SINTÉTICA DO POLI[2,7-(9,9-DIOCTILFLUORENO)-ALT-4,7-BIS(3- HEXIL-2,5-TIOFENO)-2,1,3-BENZOTIADIAZOL] (PDBH).	50
FIGURA 2.15 - CURVA DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS.	57
FIGURA 2.16 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C (A) E RMN ^1H (B) DO PDBTH.....	60
FIGURA 2.17 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C (A) E RMN ^1H (B) DO PDBT.	61
FIGURA 2.18 - ESPECTRO DE RMN ^{13}C (A) E RMN ^1H (B) DO PDBH.....	62
FIGURA 2.19 - ESPECTRO DE FTIR DO PDBTH, PDBT E PDBH.	64
FIGURA 2.20 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DO PDBTH.	65
FIGURA 2.21 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DO PDBT.....	66
FIGURA 2.22 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO UV-VIS DO PDBH.	66
FIGURA 2.23 - GRÁFICO DE INTENSIDADE DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR REFERENTE ÀS UNIDADES BDT.	67
FIGURA 2.24 - GRÁFICO DE INTENSIDADE DE ABSORÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MOLAR REFERENTE ÀS UNIDADES DOF.....	68
FIGURA 2.25 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO UV-VIS, EM SOLUÇÃO E EM FILME, DO PDBTH, PDBT E PDBH.	69
FIGURA 2.26 - IMAGENS DAS SOLUÇÕES E FILMES DE PDBTH, PDBT E PDBH.	71
FIGURA 2.27 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO PDBTH EM SOLUÇÃO COM RADIAÇÃO DE EXCITAÇÃO DE 391 NM (A) E 522 NM (B).....	72
FIGURA 2.28 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO PDBT EM SOLUÇÃO COM RADIAÇÃO DE EXCITAÇÃO DE 415 NM (A) E 540 NM (B).	73
FIGURA 2.29 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DO PDBH EM SOLUÇÃO COM RADIAÇÃO DE EXCITAÇÃO DE 370 NM (A) E 495 NM (B).	74
FIGURA 2.30 – ESPECTROS NORMALIZADOS DE ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA DAS SOLUÇÕES $4,4 \cdot 10^{-6}$ MOL/L DE PDBTH ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ NM), PDBT ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ NM) E PDBH ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ NM).	75
FIGURA 2.31 - REPRESENTAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA RESSONANTE FÖRSTER (FRET) ENTRE UNIDADES DOF E BDT EM UMA REGIÃO HIPOTÉTICA DA CADEIA POLIMÉRICA DE PDBTH.	76
FIGURA 2.32 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA DOS FILMES DE PDBT, PDBTH E PDBH SOBRE SUBSTRATO DE VIDRO, $\lambda_{\text{exc}} = 430$ NM.	79
FIGURA 2.33 - TGA DOS COPOLÍMEROS PDBT, PDBH E PDBTH.....	80

FIGURA 2.34 – DTG DOS COPOLÍMEROS PDBT, PDBH E PDBTH.....	81
FIGURA 2.35 - CURVA DE DSC DO PDBTH.	82
FIGURA 2.36 - CURVA DE DSC DO PDBH.	83
FIGURA 2. 37 - CURVA DE DSC DO PDBT.....	83

CAPÍTULO III

FIGURA 3.1 - ALGUMAS APLICAÇÕES DE PLEDs E OLEDs.....	95
FIGURA 3.2 - PLED ARQUITETURA MULTICAMADA. ONDE EL É A CAMADA EMISSIVA, ETL É A CAMADA DE TRANSPORTE DE ELÉTRONS, HTL É A CAMADA DE TRANSPORTE BURACOS E HIL É A CAMADA DE INJEÇÃO DE BURACOS.....	96
FIGURA 3.3 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DE UM PLED. EML É A CAMADA EMISSIVA, ETL É A CAMADA DE TRANSPORTE DE ELÉTRONS, EIL É A CAMADA DE INJETORA DE ELÉTRONS, HTL É A CAMADA DE TRANSPORTE BURACOS, HIL É A CAMADA DE INJEÇÃO DE BURACOS, CÁTODO E O ÂNODO.....	98
FIGURA 3.4 - CURVA CARACTERÍSTICA DE UM LED VERMELHO E SUA TENSÃO OU POTENCIAL DE LIMAR.	99
FIGURA 3.5 - ESPECTRO DE EL DE UM LED INORGÂNICO DE EMISSÃO BRANCA.	100
FIGURA 3.6 - DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE 1931 ⁵	101
FIGURA 3.7 - ARQUITETURA MULTICAMADA DOS PLEDs ADOTADA NESTE TRABALHO. .	103
FIGURA 3.8 - ESQUEMA DAS ETAPAS PARA CONFECÇÃO DOS PLEDs. AO FINAL DO PROCEDIMENTO, SÃO OBTIDOS QUATRO DISPOSITIVOS, COM ÁREA ATIVA DE 9MM ² , EM CADA LÂMINA DE ITO.	107
FIGURA 3.9 - SPINNER MONTADO A PARTIR DE UM MOTOR DE DISCO RÍGIDO (HD).....	108
FIGURA 3.10 - RESISTÊNCIA DE FOLHA DOS FILMES FINOS DOS MATERIAIS USADOS NOS PLEDs.....	110
FIGURA 3.11 - CONDUTIVIDADE DOS FILMES FINOS DOS MATERIAIS USADOS NOS PLEDs.	111
FIGURA 3.12 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO PDBTH.....	113
FIGURA 3.13 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO PDBT.	114
FIGURA 3.14 - VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO PDBH.....	115
FIGURA 3.15 - DIAGRAMA DE ENERGIA PARA O PLED COM ARQUITETURA: (A) ITO/PEDOT/PDBTH/ALQ3/AL, (B) ITO/PEDOT/PDBT/ALQ3/AL E (C) ITO/PEDOT/PDBH/ALQ3/AL.....	116

FIGURA 3.16 - CURVA DE DENSIDADE DE CORRENTE E LUMINÂNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA O PDBT.....	117
FIGURA 3.17 - CURVA DE DENSIDADE DE CORRENTE E LUMINÂNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA O PDBH.	118
FIGURA 3. 18 - CURVA DE DENSIDADE DE CORRENTE E LUMINÂNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO PARA O PDBTH.	119
FIGURA 3.19 - COORDENADAS DE CROMATICIDADE CIE 1931 DO LED COM CAMADA ATIVA DE PDBH.	120
FIGURA 3.20 - COORDENADAS DE CROMATICIDADE CIE 1931 DO LED COM CAMADA ATIVA DE PDBT.....	121
FIGURA 3.21 - COORDENADAS DE CROMATICIDADE CIE 1931 DO LED COM CAMADA ATIVA DE PDBTH.	121
FIGURA 3.22 - CURVA J-V EM ESCALA SEMI-LOGARÍTMICA DOS PLEDs.....	122
FIGURA 3.23 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME FINO DE PDBTH.....	123
FIGURA 3.24 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DA SUPERFÍCIE DO FILME FINO DE PDBT.....	124
FIGURA 3.25 - MICROGRAFIAS DA SUPERFÍCIE DO FILME FINO DE PDBH.....	124

CAPÍTULO IV

FIGURA 4.1 - ALGUNS EXEMPLOS DE CÉLULAS FOTOVOLTAICAS POLIMÉRICAS.	131
FIGURA 4.2 - ILUSTRAÇÃO DA DEFINIÇÃO DE MASSA DE AR (AM).	133
FIGURA 4.3 - PRINCÍPIO BÁSICO DE FUNCIONAMENTO DE CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS. A ABSORÇÃO DE FÓTONS LEVA À FORMAÇÃO DE ÉXCITONS QUE SÃO SEPARADOS EM ELÉTRONS E BURACOS NA INTERFACE, ENTRE O DOADOR E O ACCEPTOR DE ELÉTRONS. OS PORTADORES DE CARGA MIGRAM PARA OS ELETRODOS, DEVIDO AO POTENCIAL ELÉTRICO APLICADO NO DISPOSITIVO.	134
FIGURA 4.4 - ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS ACCEPTORES DE ELÉTRONS COMUMENTE USADOS EM PSCs: (A) FULERENO- C_{60} , (B) $PC_{60}BM$ E (C) $PC_{71}BM$	135
FIGURA 4.5 - REPRESENTAÇÃO DAS ARQUITETURAS DE PSCs BICAMADA (A) E HETEROJUNÇÃO (B).....	136
FIGURA 4.6 - CURVA DE CORRENTE-TENSÃO CARACTERÍSTICA DE CÉLULA POLIMÉRICA FOTOVOLTAICA. CORRENTE DE CURTO-CIRCUITO (J_{sc}), A TENSÃO DE CIRCUITO	

ABERTO (V_{OC}), O FATOR DE PREENCHIMENTO (FF), A TENSÃO V_{MAX} E A DENSIDADE DE CORRENTE J_{MAX} ESTÃO ILUSTRADOS.	137
FIGURA 4.7 - DIFERENTES MORFOLOGIAS DAS FASES DOADORA E ACEITADORA DE ELÉTRONS NA CAMADA ATIVA DE PSCs. NA ESQUERDA UMA MORFOLOGIA PERCOLADA COM CAMINHO CONTÍNUO DAS FASES ATÉ OS ELETRODOS. À DIREITA, UMA MORFOLOGIA PERCOLADA, PORÉM COM FASE ISOLADA SEM QUE HAJA UM CAMINHO CONTÍNUO PARA OS BURACOS (H) PARA O ELETRODO.....	141
FIGURA 4.8 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE PROCESSOS QUE LEVAM A DEGRADAÇÃO DE CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS.	141
FIGURA 4.9 - ARQUITETURA BICAMADA DAS PSCs ADOTADA NESTE TRABALHO.	143
FIGURA 4.10 - ARQUITETURA MISTA DAS PSCs ADOTADA NESTE TRABALHO.	143
FIGURA 4.11 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DOS FILMES DE PDBTH COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES ($\lambda_{EXC} = 390$ NM).	146
FIGURA 4.12 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DOS FILMES DE PDBT COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES ($\lambda_{EXC} = 415$ NM).	146
FIGURA 4.13 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DOS FILMES DE PDBH COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES ($\lambda_{EXC} = 370$ NM).	147
FIGURA 4.14 – ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE PDBTH COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	148
FIGURA 4.15 - ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE PDBT COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	148
FIGURA 4.16 - ESPECTRO DE TRANSMITÂNCIA DOS FILMES DE PDBH COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	149
FIGURA 4.17 - TRANSMITÂNCIA MÉDIA DOS FILMES DE PDBTH, PDBT E PDBH COM PCBM EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES.	149
FIGURA 4.18 - IMAGEM DOS FILMES FINOS DOS COPOLÍMEROS COM PCBM DEPOSITADOS SOBRE VIDRO.	150
FIGURA 4.19 - RESISTÊNCIA DE FOLHA DOS FILMES FINOS DE PDBTH COM PCBM....	151
FIGURA 4.20 - RESISTÊNCIA DE FOLHA DOS FILMES FINOS DE PDBT COM PCBM.	151
FIGURA 4.21 - RESISTÊNCIA DE FOLHA DOS FILMES FINOS DE PDBH COM PCBM.	152
FIGURA 4.22 - CONDUTIVIDADE DOS FILMES FINOS DE PDBTH COM PCBM.	152
FIGURA 4.23 - CONDUTIVIDADE DOS FILMES FINOS DE PDBT COM PCBM.....	153
FIGURA 4.24 - CONDUTIVIDADE DOS FILMES FINOS DE PDBH COM PCBM.	153

FIGURA 4.25 - DIAGRAMA DE ENERGIA PARA PSC COM ARQUITETURA: (A) ITO/PEDOT/PDBTH/PCBM/AL, (B) ITO/PEDOT/PDBT/PCBM/AL E (C) ITO/PEDOT/PDBH/PCBM/AL.....	154
FIGURA 4.26 - CURVAS J-V DAS PSCs (ARQUITETURA BICAMADA) CONTENDO PDBT, PDBH E PDBTH COMO CAMADA FOTOATIVA.	156
FIGURA 4.27 – CURVAS J-V DAS PSCs (ARQUITETURA MISTA) CONTENDO PDBT, PDBH E PDBTH COMO CAMADA FOTOATIVA.	157

CAPÍTULO V

FIGURA 5.1 - ESPECTRO DE EMISSÃO DE RUBRENO EM CLOROFÓRMIO, $\lambda_{\text{EXC}} = 300$ NM.	167
FIGURA 5.2 - ESPECTRO DE EMISSÃO DE SULFATO DE QUININA EM H_2SO_4 (0,1 M), $\lambda_{\text{EXC}} = 360$ NM.	168
FIGURA 5.3 - INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SULFATO DE QUININA EM H_2SO_4 (0,1 M, $\lambda_{\text{EXC}} = 360$ NM, ÍNDICE DE REFRAÇÃO = 1,33) E RUBRENO EM CLOROFÓRMIO ($\lambda_{\text{EXC}} = 300$ NM, ÍNDICE DE REFRAÇÃO = 1,44).	168
FIGURA 5.4 - INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CENTROS EMISSORES DOF (FAIXA DE 300 A 460 NM) E BDT (FAIXA DE 460 A 800 NM) EXCITADOS A 390 E 522 NM (PDBTH EM CLOROFÓRMIO).	169
FIGURA 5.5 - INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CENTROS EMISSORES DOF (FAIXA DE 300 A 490 NM) E BDT (FAIXA DE 490 A 800 NM) EXCITADOS A 415 E 540 NM (PDBT EM CLOROFÓRMIO).	169
FIGURA 5.6 - INTENSIDADE DE EMISSÃO INTEGRADA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DOS CENTROS EMISSORES DOF (FAIXA DE 300 A 435 NM) E BDT (FAIXA DE 435 A 800 NM) EXCITADOS A 370 E 495 NM (PDBH EM CLOROFÓRMIO).	170

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

TABELA 2.1 - LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS NA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS.	45
TABELA 2.2 - RENDIMENTO DAS POLIMERIZAÇÕES	56
TABELA 2.3 - MASSAS MOLARES E POLIDISPERSIVIDADE DE PDBTH, PDBH E PDBT;.	58
TABELA 2.4 - ABSORTIVIDADE MOLAR DAS SOLUÇÕES DE PDBTH ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ E 522 NM), PDBT ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ E 540 NM) E PDBH ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ E 495 NM). O PRIMEIRO COMPRIMENTO DE EXCITAÇÃO CORRESPONDE À ABSORÇÃO DAS UNIDADES BDT, ENQUANTO QUE O SEGUNDO REFERE-SE À ABSORÇÃO DAS UNIDADES DOF.	68
TABELA 2.5 - <i>BANDGAP</i> ÓPTICO E <i>RED SHIFT</i> ENTRE SOLUÇÃO E FILME SÓLIDO DE PDBTH, PDBT E PDBH.	70
TABELA 2.6 - RENDIMENTO QUÂNTICOS DO PDBTH, PDBT E PDBH COM EXCITAÇÃO CORRESPONDENTE AO PICO DE MÁXIMA ABSORÇÃO DAS UNIDADES DOF (Φ_R E Φ_{SQ} CORRESPONDEM AO RENDIMENTO QUÂNTICO USANDO O PADRÃO RUBRENO E SULFATO DE QUININA, RESPECTIVAMENTE).	77
TABELA 2.7 - RENDIMENTO QUÂNTICOS DO PDBTH, PDBT E PDBH COM EXCITAÇÃO CORRESPONDENTE AO PICO DE MÁXIMA ABSORÇÃO DAS UNIDADES BDT (Φ_R E Φ_{SQ} SÃO O RENDIMENTO QUÂNTICO USANDO O PADRÃO RUBRENO E SULFATO DE QUININA, RESPECTIVAMENTE).	78

CAPÍTULO III

TABELA 3.1 - LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS FILMES FINOS E PLEDs.	103
TABELA 3.2 - CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES E MEDIDA DAS ESPESSURAS DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS EM LÂMINA DE VIDRO.	104
TABELA 3.3 - CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES E ESPESSURAS DOS FILMES FINOS DEPOSITADOS.	108
TABELA 3.4 - POTENCIAL DE IONIZAÇÃO (IP) E AFINIDADE ELETRÔNICA (EA) E <i>BANDGAP</i> DOS FILMES DE PDBTH, PDBT E PDBH DETERMINADOS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	115

CAPÍTULO IV

TABELA 4.1 - LISTA DE MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFEÇÃO DOS FILMES FINOS DE PCBM COM COPOLÍMEROS.....	142
TABELA 4.2 - CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES E MEDIDA DAS ESPESSURAS DOS FILMES FINOS (COPOLÍMERO COM PCBM) DEPOSITADOS EM LÂMINAS DE VIDRO.....	144
TABELA 4.3 - PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS DAS PSCs (ARQUITETURA BICAMADA) CONTENDO PDBT, PDBH E PDBTH COMO CAMADA FOTOATIVA.	157
TABELA 4.4 - PROPRIEDADES FOTOVOLTAICAS DAS PSCs (ARQUITETURA MISTA) CONTENDO PDBT, PDBH E PDBTH COMO CAMADA FOTOATIVA.	158

RESUMO

As células solares poliméricas (PSCs) e diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs) destacam-se dos seus análogos inorgânicos pela possibilidade de reduzir custo de fabricação, obtenção de dispositivos mais leves e flexíveis, maior liberdade no design e menor tempo de produção de dispositivos, devido à sua maior facilidade de processamento.

Neste trabalho foram investigadas as mudanças nas propriedades fotofísicas, eletroquímicas e elétricas do poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol] (PDBT) e seus derivados contendo grupos substituintes hexila no anel tiofeno. Este polímero conjugado é conhecido por seu potencial para aplicações em PSCs. Para tanto, três copolímeros, contendo diferentes concentrações de mero tiofeno substituído, foram sintetizados via reação de acoplamento de *Suzuki*.

Usando técnicas adequadas, foram verificadas correlações entre o comportamento fotofísico, térmico e elétrico dos copolímeros e o teor de tiofeno substituído. Os materiais poliméricos sintetizados foram aplicados como camada ativa em PLEDs e PSCs. Em relação aos PLEDs, foi verificada baixa luminância e emissão de luz na faixa da cor laranja e cor verde. Além disso, diferentes efeitos, relacionados com a concentração de tiofeno substituído e as propriedades fotovoltaicas, foram identificados nas PSCs montadas.

Palavras-chave: polímero conjugado, célula fotovoltaica, diodo emissor de luz, reação de acoplamento de *Suzuki*.

ABSTRACT

Polymer Solar cells (PSCs) and polymer light-emitting diodes (PLEDs) draw attention from their inorganic analogues for the possibility of manufacturing cost reduction, more light and flexible devices, as well as the greater design freedom and shorter production time devices due to its easier processing.

In this work, we investigated the changes in the photophysical, electrochemical and electrical properties from poly[2,7-(9,9-dioctylfluorene)-alt-4,7-bis(2,5-thiophene)-2,1,3-benzothiadiazole] (PDBT) that was caused by hexyl substituents introduction on the copolymer thiophene rings. This conjugated polymer system is known for its PSCs applications potential. Therefore, three copolymers, with different concentrations of substituted thiophene mere, were synthesized by *Suzuki* polycondensation.

Using appropriate techniques, direct relationships were verified between the photophysical, thermal and electrical behavior from copolymers and substituted thiophene content. The synthesized polymeric materials were applied as active layer in PLEDs and PSCs. Regarding PLEDs, it was verified a low luminance and light emission in the range of orange and green colors. Furthermore, different effects, related to the substituted thiophene concentration and photovoltaic properties, were identified from mounted PSCs.

Keywords: conjugated polymer, solar cell, LED, *Suzuki* polycondensation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O crescente aumento do consumo de energia no mundo, ocasionado pela melhora na qualidade de vida e pelo contínuo aumento da população mundial, tem levado a humanidade a buscar novas alternativas de produção de energia e dispositivos mais eficientes com baixo consumo de energia¹.

Como a geração da maior parte da energia mundial consumida é realizada pela queima de combustíveis fósseis², as catástrofes climáticas tenderão a aumentar, visto que este tipo de fonte energética eleva a concentração de dióxido de carbono e outros gases potencialmente nocivos, como óxidos de enxofre e de nitrogênio, na atmosfera³⁻⁵.

Diante desta problemática energética e poluição atmosférica, as fontes de energia renováveis e que não liberam gases poluentes na atmosfera tem entrado em destaque nos últimos anos, como alternativas para suprir a demanda energética no mundo, sem que haja aumento da emissão de CO₂. A energia das marés e ondas, eólica e solar, são exemplos destas fontes de energia que possuem tais características e que, cada vez mais, tem chamado a atenção da humanidade nas últimas décadas.

As células solares ou fotovoltaicas são dispositivos que absorvem a radiação solar e a convertem diretamente em energia elétrica^{6,7}. As mesmas foram inventadas em 1954 por Pearson, Fuller & Chapin⁸ e, a partir de então, tem estado cada vez mais presentes na matriz energética mundial. Devido ao seu

custo ainda elevado, estes dispositivos contribuem atualmente com uma pequena parcela da energia total produzida no mundo⁹.

No que tange ao consumo energético eficiente, os diodos emissores de luz entram em destaque neste quesito, uma vez que são dispositivos com elevada eficiência e baixo consumo. Comparados com as fontes de luz convencionais, as lâmpadas incandescentes e fluorescentes, os LEDs possuem elevada eficiência no processo de conversão de energia elétrica em radiação luminosa com baixa geração de calor e maior tempo de vida¹⁰⁻¹².

As células solares e diodos emissores de luz podem ser inorgânicos ou orgânicos, dependendo do tipo de semicondutor utilizado nestes dispositivos^{13,14}. Embora as células solares e diodos emissores de luz inorgânicos apresentem maior eficiência e maior tempo de vida que os orgânicos, os materiais orgânicos possuem vantagens, tais como: baixo custo de fabricação, potencial para painéis fotovoltaicos e mostradores (*displays*) mais leves e flexíveis, maior liberdade no design e menor tempo para produzir dispositivos eletrônicos^{15,16}.

Avaliando o número de publicações referentes à PSCs e OLEDs na base de dados *ScienceDirect* (Figura 1.1), pode-se verificar o crescente aumento de artigos publicados ao longo dos últimos 14 anos. O crescimento de publicações, relacionadas com as células fotovoltaicas poliméricas, apresenta um comportamento exponencial e, em contrapartida, as publicações sobre diodos emissores de luz poliméricos possuem um crescimento linear. Esse crescente aumento de pesquisas é um reflexo das propriedades intrínsecas dos materiais orgânicos, como os polímeros, que os tornam promissores para serem aplicados nestes dispositivos.

Figura 1.1 - Número de artigos publicados na base de dados *ScienceDirect*.

Neste trabalho optou-se por investigar copolímeros conjugados com arquitetura do tipo doador-aceptor de elétrons (D-A), isto porque estes sistemas podem melhorar a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, devido a uma melhor sobreposição entre o espectro de absorção do polímero e o espectro solar¹⁷.

Este fenômeno deve-se ao fato de que este tipo de arquitetura tende a formar polímeros que apresentam *bandgap* pequeno, uma vez que os grupos doadores de elétrons elevam a energia do orbital HOMO, enquanto que os grupos aceptores diminuem a energia do orbital LUMO¹⁸. Desta forma, um maior número de fótons do espectro solar pode ser absorvido pelo polímero, o que resulta em fotocorrente gerada mais elevada, que pode proporcionar uma maior eficiência de conversão da energia¹⁹.

Para a produção dos copolímeros com arquitetura D-A foi escolhido tiofeno e seu derivado 3-hexiltiofeno, que apresentam anel aromático heterocíclico rico em elétrons, como unidade doadora²⁰. Outra unidade doadora selecionada foi o 9,9-dioctilfluoreno, que é um derivado do fluoreno, uma das mais populares unidades usadas em polímeros D-A²¹. Como unidade aceptora, o 2,1,3-

benzotiadiazol foi selecionado devido a sua elevada capacidade de receber elétrons²². Maiores detalhes destas unidades monoméricas são apresentados no Capítulo II.

Embora existam trabalhos na literatura que tenham investigado copolímeros com estruturas químicas contendo unidades monoméricas que foram aqui selecionadas²³⁻²⁷, ainda não foi investigado como a morfologia e as propriedades elétricas dos filmes finos de copolímeros contendo unidades de 9,9-dioctilfluoreno, tiofeno e 2,1,3-benzotiadiazol, são modificadas com a incorporação de grupos substituintes hexila ao carbono 3 do anel tiofeno.

Neste trabalho pretende-se suprir esta questão ainda não abordada na literatura e, além disso, avaliar como as propriedades dos PLEDs e PSCs confeccionados a partir destes copolímeros são influenciadas por este tipo de modificação na cadeia polimérica dos copolímeros semicondutores de fluoreno e benzotiadiazol.

1.2. OBJETIVOS DO TRABALHO

1.2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar três copolímeros com estruturas químicas distintas, cujas estruturas químicas estão ilustradas na Figura 1.2, a partir de monômeros contendo unidades 9,9-dioctilfluoreno, tiofeno, 3-hexiltiofeno e 2,1,3-benzotiadiazol. Além disso, investigar a correlação entre a estrutura química e a morfologia dos filmes finos destes copolímeros com as suas propriedades fotofísicas e o desempenho de seus respectivos diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs) e células solares poliméricas (PSCs).

Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol]

PDBT

Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol]

PDBH

Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)]

PDBTH

Figura 1.2 - Estruturas químicas dos copolímeros sintetizados.

1.2.2. Objetivos específicos

Para que o objetivo principal deste trabalho seja alcançado, o trabalho foi desenvolvido através das seguintes etapas:

- Síntese dos copolímeros por meio reação de acoplamento de *Suzuki*;
- Caracterização da estrutura química dos polímeros através da espectrometria de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C) e espectroscopia no infravermelho;
- Caracterização térmica dos materiais poliméricos sintetizados por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial exploratória (DSC).

- Caracterização das propriedades fotofísicas dos copolímeros, em forma de filme e em solução, usando espectroscopia de absorção e de fluorescência, ambas no ultravioleta e visível (UV-Vis);
- Caracterização das propriedades eletroquímicas dos polímeros por meio de voltametria cíclica;
- Avaliação das propriedades elétricas e da morfologia dos filmes poliméricos depositados por *spin coating* usando medidas de efeito *Hall* e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Confeção, caracterização e comparação do desempenho dos dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos preparados usando os materiais poliméricos sintetizados como camada ativa.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos visando a visualização das etapas do mestrado e maior facilidade de interpretação dos resultados obtidos. Neste Capítulo I, a pesquisa foi justificada e sua relevância foi apresentada. Ainda, neste capítulo, foram descritos os objetivos desta pesquisa de mestrado.

No Capítulo II é apresentado o estado da arte dos polímeros semicondutores, seguido por uma descrição dos métodos de síntese e caracterização dos copolímeros propostos. Ainda neste segundo capítulo, são mostrados os resultados e interpretação das caracterizações dos materiais sintetizados.

No Capítulo III é realizada uma revisão bibliográfica dos diodos emissores de luz poliméricos, sendo detalhado o princípio de funcionamento destes

dispositivos e as técnicas de caracterização dos mesmos. Neste capítulo ainda são descritos os métodos de fabricação e de caracterização dos PLEDs obtidos com os copolímeros sintetizados, além disso, os resultados são mostrados e discutidos.

No Capítulo IV é detalhado o princípio de funcionamento e as técnicas de caracterização das células fotovoltaicas. Este quarto capítulo ainda contempla as medidas das propriedades elétricas e ópticas dos filmes finos, que serão empregados como camada ativa nas PSCs. As propriedades elétricas destes dispositivos são discutidas neste quarto capítulo, considerando as células fotovoltaicas cujas preparações foram bem sucedidas.

Por fim, o Capítulo V traz sugestões para trabalhos futuros, uma lista dos trabalhos publicados durante o mestrado e os apêndices.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Parry, M. L.; Canziani, O. F.; Palutikof, J.P. Climate change 2007: Impacts, adaptation and vulnerability. Cambridge Univ. Press.: Cambridge, 2007.

² INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics, 2014.

³ Nejat, P.; Jomehzadeh, F.; Taheri, M. M. et al. A global review of energy consumption, CO₂ emissions and policy in the residential sector (with an overview of the top ten CO₂ emitting countries). Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 43, 2015, p. 843–862.

⁴ Saidi, K.; Hammami, S. The impact of CO₂ emissions and economic growth on energy consumption in 58 countries. Energy Reports, v. 1, 2015, p. 62–70.

-
- ⁵ Bauer, N.; Bosetti, V.; Hamdi-Cherif, M. et al. CO₂ emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. *Technological Forecasting & Social Change*, v. 90, 2015, p. 243–256.
- ⁶ Parida, B.; Iniyar, S.; Goic, R. A review of solar photovoltaic technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, 2011, p. 1625–1636.
- ⁷ Spanggaard, H.; Krebs, F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 83, 2004, p. 125–146.
- ⁸ Schwartz, R. J. Photovoltaic Power Generation. *Proceedings of the IEEE*, v. 81, n. 3, 1993, p. 355-364.
- ⁹ Teske, S.; Pregger, T.; Simon, S. et al. Energy [R]evolution 2010-a sustainable world energy outlook. *Energy Efficiency*, v. 4, n. 3, 2011, p. 409-433.
- ¹⁰ Rocha, P. S. G.; Oliveira, R. P.; Scivittaro, W. B.; Santos, U. L. Diodos emissores de luz e concentrações de BAP na multiplicação in vitro de morangueiro. *Ciência Rural*, v. 40, n. 9, 2010, p. 1922-1928.
- ¹¹ Yeh, N.; Chung, J.P. High-brightness LEDs - Energy efficient lighting sources and their potential in door plant cultivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, 2009, p. 2175–2180.
- ¹² Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, 2014, p. 448–467.
- ¹³ Choubey, P. C.; Oudhia, A.; Dewangan, R. A review: Solar cell current scenario and future trends. *Recent Research in Science and Technology*, v. 4, n. 8, 2012, p. 99-101.

-
- ¹⁴ Ide, N.; Tsuji, H.; Ito, N. et al. High-Performance OLEDs and Their Application to Lighting. *Proc. of SPIE*, v. 7051, 2008, p. 705119-705121.
- ¹⁵ Kaya, E.; Apaydın, D. H.; Yıldız, D. E. et al. Solution processable benzotriazole and fluorene containing copolymers for photovoltaic applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 99, 2012, p. 321–326.
- ¹⁶ Ke, L.; Liu, H.; Yang, M. et al. Degradation analysis of Alq3-based OLED from noise fluctuations with different driving modes. *Chemical Physics Letters*, v. 623, 2015, p. 68–71.
- ¹⁷ Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A.; et al. Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Adv. Funct. Mater.*, v. 11, 2001, p. 255-262.
- ¹⁸ Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications, *Macromol. Rapid Commun*, v. 28, 2007, p. 1761-1775.
- ¹⁹ Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Review Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 91, 2007, p. 954-985.
- ²⁰ Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. New Narrow-Bandgap Polymer Composed of Benzobis(1,2,5-thiadiazole) and Thiophenes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 117, 1995, p. 6791-6792.
- ²¹ Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, v. 45, 2012, p. 607–632.
- ²² Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. Alternating Polyfluorenes Collect Solar Light in Polymer Photovoltaics. *Acc. Chem. Res.*, v. 42, n. 11, 2009, p. 1731–1739.

-
- ²³ Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W. et al. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. *J. Mater. Chem.*, v. 12, 2002, p. 2887–2892.
- ²⁴ Piyakulawat, P.; Keawprajak, A.; Jiramitmongkon, K. et al. Effect of thiophene donor units on the optical and photovoltaic behavior of fluorene-based copolymers. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 95, 2011, p. 2167–2172.
- ²⁵ Chen, Z.; Fang, J.; Gao, F. Enhanced charge transport by incorporating additional thiophene units in the poly(fluorene-thienyl-benzothiadiazole) polymer. *Organic Electronics*, v. 12, 2011, p. 461–471.
- ²⁶ Inganäs, O.; Svensson, M.; Zhang, F. et al. Low bandgap alternating polyfluorene copolymers in plastic photodiodes and solar cells, *Appl. Phys. A*, v. 79, 2004, p. 31–35.
- ²⁷ Wang, E.; Wang, M.; Wang L. et al. Donor Polymers Containing Benzothiadiazole and Four Thiophene Rings in Their Repeating Units with Improved Photovoltaic Performance. *Macromolecules*, v. 42, 2009, p. 4410–4415.

CAPÍTULO II

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

Neste capítulo são introduzidos alguns dos principais conceitos sobre polímeros semicondutores para compreender como as propriedades fotofísicas e eletrônicas dos mesmos estão relacionadas à sua estrutura química. É apresentado, ainda neste capítulo, o método adotado para sintetizar e caracterizar os copolímeros, os resultados e discussões das propriedades destes materiais e as principais conclusões obtidas a partir dos resultados obtidos.

2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1. Polímeros semicondutores

Por definição, polímeros são macromoléculas com massa molar elevada (alguns autores^{1,2} sugerem como superior a 10.000 g/mol) e são formadas pela repetição de unidades químicas que se mantêm unidas por ligações covalentes.

A estrutura química dos polímeros semicondutores é peculiar, possui alternância de ligações químicas simples e duplas em sua cadeia polimérica que confere deslocalização de elétrons das ligações π (elétrons π). Esta conjugação das ligações π pode estar presente, tanto na cadeia principal do polímero, como confinada em segmentos na cadeia principal ou em grupos laterais da cadeia polimérica^{3,4}. Na Figura 2.1 são apresentadas as estruturas químicas de alguns polímeros conjugados.

As propriedades semicondutoras destes materiais são decorrentes da deslocalização da densidade eletrônica ao longo da cadeia polimérica. Para compreender melhor como ocorre este fenômeno é necessário aplicar a teoria do

orbital molecular (OM) aos átomos que formam os materiais poliméricos semicondutores.

Figura 2.1 - Estrutura química de alguns polímeros conjugados.

A estrutura dos sistemas poliméricos π conjugados apresenta orbitais híbridos do tipo sp^2 e orbitais p_z , que não sofreram hibridização, associados aos átomos de carbono da cadeia polimérica (Figura 2.2). A sobreposição frontal destes orbitais sp^2 leva a formação das ligações simples (σ), enquanto que os orbitais p_z sofrem sobreposição lateral e dão origem as ligações duplas (π) entre átomos de carbono adjacentes.

Figura 2.2 - Sobreposição de orbitais sp^2 e p_z na dupla ligação entre carbonos⁵.

Pela teoria de orbital molecular, a combinação linear destes orbitais atômicos p_z dá origem aos orbitais moleculares ocupados π (ligantes) e desocupados π^* (antiligantes). Embora os orbitais sp^2 também originem orbitais moleculares ligantes (σ) e antiligantes (σ^*), o orbital σ^* é muito energético e

requer elevados níveis de energia para ser atingido e, assim, não contribui para as propriedades semicondutoras dos polímeros.

Com o aumento do número de conjugação na cadeia polimérica, ocorre a elevação da quantidade de níveis energéticos associados aos orbitais moleculares π e π^* e, também, redução da diferença de energia entre eles. Estes dois fatores fazem com que os níveis energéticos comportem-se como bandas de energia, uma vez que estes níveis passam a ter valores energéticos muito próximos⁶, conforme ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Diagrama de energia representando a interação entre os orbitais π e π^* e formação de uma estrutura de bandas (HOMO, orbital mais alto ocupado e LUMO, orbital mais baixo desocupado) a medida que uma molécula de tiofeno aumenta sua conjugação π durante a polimerização⁷.

Os orbitais π ligantes apresentam todos os estados eletrônicos ocupados e, conjuntamente, formam a banda de valência ou orbital HOMO (*highest occupied molecular orbital*) do polímero. Enquanto que os orbitais π antiligantes formam a banda de condução ou orbital LUMO (*lowest unoccupied molecular*

orbital). A diferença de energia entre os orbitais moleculares LUMO e HOMO é chamada de lacuna energética ou *bandgap* (E_g) do semiconductor⁸.

Os níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO e, conseqüentemente, a magnitude do *bandgap* de polímeros conjugados, dependem de vários fatores associados com a estrutura e conformação da cadeia polimérica, podendo ser divididos em seis fatores⁹⁻¹⁴: comprimento da conjugação π ; alternância de comprimentos de ligações (E_{SLA}); planaridade da cadeia (E_θ); energia de ressonância aromática (E_{Res}); átomos ou grupos substituintes (E_{sub}) e interações intermoleculares (E_{inter}). Estes fatores estão representados na Figura 2.3 e Figura 2.4.

Figura 2.4 - Fatores estruturais que afetam o bandgap de polímeros conjugados⁷.

Nos últimos anos têm crescido o interesse de usar copolímeros conjugados do tipo doador-aceptor, também conhecido como arquitetura D-A, em células solares poliméricas. Este sistema polimérico consiste em uma associação de unidades monoméricas doadoras eceptoras de elétrons, alternadas ao longo da cadeia principal. Por consequência do elevado nível de energia HOMO do doador e o baixo nível de energia do LUMO do aceitador, esta configuração conduz à redução do *bandgap* do polímero uma vez que o *gap* do copolímero é

determinado pelo HOMO da unidade doadora e pelo LUMO da unidade aceptora (Figura 2.5)^{15,16}.

Figura 2.5 - Interação orbital entre unidades aceptora e doadora em polímeros com arquitetura D-A⁷.

Copolímeros com esta arquitetura ainda apresentam capacidade de automontagem das cadeias poliméricas em estruturas ordenadas e com forte interação entre as ligações π , que melhoram o transporte de portadores de carga, porém induz à forte agregação¹⁷, o que dificulta o processamento do material via solução.

2.2.2. Processos fotofísicos em materiais

A luminescência refere-se a diversos tipos de fenômenos ópticos: fluorescência, fosforescência, quimiluminescência, entre outros. A fluorescência e fosforescência estão relacionadas com a excitação da molécula por meio da absorção de fótons pela mesma¹⁸.

Na fluorescência, o processo de absorção está relacionado com as transições eletrônicas, que ocorrem quando um elétron de um estado energético é excitado por um fóton incidente, passando a ocupar um estado mais energético que apresenta desativação com emissão de fóton. Além disso, a transição

fluorescente não envolve uma mudança no número quântico do *spin* do elétron excitado.

O par elétron-buraco, gerado pela absorção do fóton, pode se separar em cargas livres e, assim, difundir através do semicondutor ou recombinar de forma não-radiativa ou radiativa. Na emissão radiativa ocorre a emissão de um fóton, processo esse chamado de fotoluminescência. Polímeros conjugados apresentam, em sua maioria, fotoluminescência que está relacionada com a foto-excitação de elétrons do nível HOMO para o nível LUMO destes materiais.

Estes processos de transições eletrônicas entre diferentes níveis de energias obedecem ao princípio de *Frank-Condon*, no qual é considerado que a posição dos átomos permanece estacionária durante as transições eletrônicas. Esta aproximação deve-se ao fato de que o processo de absorção ou de emissão de fótons ocorre em cerca de 10^{-15} s, o qual é muito rápido, quando comparado com o tempo característico para uma vibração molecular que chega a ser de 10^{-10} a 10^{-12} segundos¹⁹.

A Figura 2.6 representa o estado fundamental (A) e o primeiro estado excitado (B) de um material, as diferentes transições vibrônicas relacionadas à absorção e emissão são representadas por setas entre os níveis vibrônicos. Sendo que, transições com maiores probabilidades correspondem aos picos máximos encontrados nos espectros de absorção e emissão do material. Como ainda podem ser verificadas nesta figura, múltiplas transições são permitidas entre o estado excitado e fundamental. Desta forma, o espectro eletrônico é formado com uma série de linhas, que podem ser alargadas e superpostas, por causa de outros modos rotacionais e vibracionais mais fracos, como fônons intermoleculares.

Figura 2.6 - Diagrama de *Franck-Condon* relativo aos processos de absorção e emissão de moléculas²⁰.

No processo de absorção, a transição ocorre do estado vibracional fundamental de menor energia (A0) para qualquer um dos níveis vibracionais do primeiro estado excitado (B). Este processo é seguido por decaimentos não radiativos, que ocorrem em torno de aproximadamente 100 fs, até o nível vibracional de menor energia (B0) do estado excitado. Por fim, a emissão ocorre através da relaxação do nível mais baixo do primeiro estado excitado (B0) para qualquer nível presente no estado fundamental (A). Em polímeros, o tempo de vida de um elétron num estado excitado de menor energia varia de 0,1 – 1 ns.

Muito embora a emissão de um fóton seja um processo similar ao de absorção, para ocorrer emissão deve haver relaxação do estado vibracional da molécula, até que o elétron excitado chegue ao nível vibracional de menor energia no estado excitado. Este fenômeno causa um deslocamento do espectro de emissão para a região do vermelho, em relação ao espectro de absorção, chamado deslocamento de *Stokes*, e depende da estrutura molecular²¹.

Em geral, o estado fundamental de moléculas orgânicas é singlete (estado S_0) e podem absorver a radiação luminosa, causando a excitação de elétrons para um estado singlete excitado (S_n), caso a energia do fóton seja maior ou igual à separação energética entre os estados S_n e S_0 . O excesso de energia do fóton pode ser dissipado através de processos intra e intermoleculares^{22,23}.

Os processos de decaimento não radiativos, os quais não envolvem emissão de fóton, podem ocorrer quando a molécula excitada retorna ao estado fundamental via transferência de carga, elétron ou próton, mudanças conformacionais, transferência de energia, mudanças fotoquímicas e fluorescência atrasada²⁴.

Dentre os processos de dissipação de energia intermoleculares, existem os de transferência de energia e os de carga. Na transferência de energia, a molécula doadora excitada transfere energia para uma molécula aceptora no estado fundamental e acaba retornando para seu estado fundamental.

Este tipo de transferência pode ocorrer de forma radiativa, na qual a molécula doadora emite um fóton que é absorvido pela aceptora, ou de modo não radiativo através de interações do tipo dipolo-dipolo. Esse fenômeno é conhecido como transferência de energia por ressonância de *Förster* (FRET), ocorrendo sempre há uma sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção das espécies doadoras e aceptoras de elétrons²⁵.

2.2.3. Polimerização via acoplamento de *Suzuki-Miyaura*

Desenvolvido por Suzuki e Miyaura em 1979, a reação de acoplamento de *Suzuki-Miyaura* representa um importante marco na evolução dos métodos de acoplamentos cruzados catalisados por um complexo de paládio²⁶. Este processo

envolve o acoplamento de um eletrófilo orgânico com um reagente organoborano, não tóxico, em meio básico.

As principais vantagens deste tipo de reação são as condições de reação brandas e a disponibilidade comercial de diversos ácidos borônicos, que são ambientalmente mais seguros do que outros reagentes organometálicos²⁷.

O ciclo catalítico mais aceito para o acoplamento de *Suzuki*, Figura 2.7, envolve a adição oxidativa do composto organo-halogenado (X) a um complexo de paládio(0), catalisador, para formar um complexo de paládio(II). Em seguida, uma molécula de um hidróxido, proveniente da base, substitui o haleto no complexo de paládio(II) e outra se adiciona a uma molécula organoboronada, formando um reagente borato. Isto faz com que grupo R da molécula organoboronada fique mais nucleofílico. Posteriormente, ocorre a transmetalração com o borato, onde o seu grupo R substitui o ânion do complexo de paládio(II). A eliminação redutiva ocorre em seguida e é responsável pela formação da ligação carbono-carbono, resultando no produto final acoplado. Nesta última etapa do ciclo, o catalisador de paládio é regenerado e o ciclo catalítico pode recomeçar²⁸.

Este ciclo reativo ocorre na interface solvente-água porque o catalisador e os monômeros orgânicos são solúveis no solvente orgânico e a base, necessária para a transmetalração, é solúvel na água. Desta forma, é importante o uso de agentes de transferência de fase quando os solventes orgânicos são apolares para melhorar a eficiência da reação²⁹.

Figura 2.7 - Ciclo catalítico para reações de acoplamento cruzado de **Suzuki- Miyaura**³⁰.

Para a obtenção de polímeros por esta reação de acoplamento, a polimerização segue o mecanismo sugerido anteriormente, mostrado na Figura 2.7. Porém, nesta figura foi representado apenas um acoplamento da molécula e, no caso da polimerização, o acoplamento ocorre ao menos em dois sítios ativos dos monômeros reagentes, que são usualmente bifuncionais, ou seja, devem ser diboronados, dihalogenados ou boronado-halogenado.

2.2.4. Polímeros derivados de fluoreno

O fluoreno (Figura 2.8) possui uma unidade bifenílica rígida planar. Os polímeros derivados de fluoreno, os polifluorenos, são frequentemente usados como camada emissiva em PLEDs devido a sua alta eficiência fotoluminescente e boa mobilidade de cargas, além de apresentarem boa estabilidade térmica. São materiais que emitem luz na faixa do azul com elevada eficiência quântica no estado sólido, o que os tornam promissores para dispositivos emissores de luz³¹.

Figura 2.8 - Estrutura química do fluoreno.

No entanto, estes polímeros tendem a sofrer empacotamento devido à conjugação entre os anéis aromáticos, dificultando a sua aplicação em dispositivos devido à insolubilidade dos mesmos. Para aumentar sua solubilidade, são inseridos grupos alifáticos ao carbono 9 do fluoreno para aumentar o impedimento estérico entre os segmentos de polifluoreno, permitindo a solubilidade do polímero em solventes orgânicos³².

2.2.5. Polímeros derivados de benzotiadiazol

O 2,1,3-benzotiadiazol (BDT) é um composto heterocíclico cuja estrutura química está apresentada na Figura 2.9. No que tange à química dos compostos luminescentes, o BDT e seus derivados são moléculas conjugadas com elevada fluorescência o que os tornam interessantes para aplicação em dispositivos eletroluminescentes³³.

Figura 2.9 - Estrutura química do 2, 1, 3-benzotiadiazol.

Os polímeros que contêm unidades BDT têm sido amplamente utilizados na tecnologia OLED e células solares e as propriedades dos dispositivos são significativamente afetadas pelas características do benzotiadiazol, tais como,

elevada capacidade de atrair elétrons, indicado para transporte de elétrons, e fluoróforo eficiente, funcionando como unidadesceptoras de elétrons nos materiais semicondutores^{34,35}.

Copolímeros contendo BDT podem apresentar uma conformação mais planar das cadeias poliméricas que facilita as interações entre cadeias no estado sólido, melhorando a mobilidade de portadores de carga³⁶. Isto se deve aos dois átomos de nitrogênio no anel tiadiazol, que podem formar ligações de hidrogênio com as unidades adjacentes como, por exemplo, com o átomo de hidrogênio no anel de tiofeno.

2.2.6. Polímeros derivados de tiofeno

O tiofeno apresenta estrutura química composta por um anel heterocíclico aromático com quatro carbonos e um heteroátomo de enxofre. Em contrapartida, o 3-hexiltiofeno apresenta um grupo alifático acoplado ao carbono 3 do anel tiofeno. As estruturas químicas destes compostos encontram-se na Figura 2.10.

Figura 2.10 - Estrutura química do tiofeno (esquerda) e do 3-hexiltiofeno (direita).

O politiofeno e seus derivados apresentam elevada condutividade elétrica, capacidade doadora de elétrons, alta estabilidade e propriedades ópticas e elétricas atrativas³⁷. Entretanto, sua manipulação é difícil devido a sua insolubilidade em quase todos os solventes. O poli(3-hexiltiofeno) possui boa

solubilidade em uma elevada gama de solventes devido à presença do grupo alifático, que reduz o empacotamento dos segmentos de tiofeno.

Polímeros com unidades de tiofeno são conhecidos por emitirem na região do vermelho-alaranjado (540-650nm) e apresentarem *bandgap* em torno de 2 eV. Quando usados como camada ativa de dispositivos emissores de luz apresentam, tipicamente, eficiência quântica de fotoluminescência inferiores a 3 %³⁸, que é um valor inferior ao de diversos polímeros luminescentes³⁹. Este fato deve-se ao seu caráter supressor de éxcitons, ocasionado pelo átomo de enxofre, que provoca redução do decaimento radiativo de luz e dificulta a aplicação destes polímeros como LEDs.

Cabe ressaltar que esta característica de baixa emissão de luz do anel tiofeno é um fator positivo quando se tem interesse em aplicações em dispositivos fotovoltaicos, nos quais é importante que a emissão de luz seja nula⁴⁰. Por esta razão, os politiofenos e seus derivados são largamente aplicados em dispositivos fotovoltaicos.

2.3. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. Materiais

Os materiais utilizados para a síntese e caracterização dos materiais poliméricos estão relacionados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Lista de materiais utilizados na síntese e caracterização dos copolímeros.

Material	Sigla adotada	Fornecedor
2,5-dibromo-tiofeno (95%)	M1	Sigma-Aldrich
2,5-dibromo-3-hexiltiofeno (97%)	M2	Sigma-Aldrich
2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bis(éster pinacol de ácido borônico) (95%)	M3	Sigma-Aldrich
9,9-dioctilfluoreno-2,7-ácido diborônico (96%)	M4	Sigma-Aldrich
Cloreto de metil-tricaprilil amônio	Aliquat® 336	Sigma-Aldrich
Ácido fenilborônico (95%)	-	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano (P.A.)	THF	Synth
Peróxido de hidrogênio 35 % (P.A.)	-	Synth
Tolueno (P.A.), clorofórmio (P.A.)	-	Synth
Rubreno, Sulfato de quinina dihidratado	-	Sigma-Aldrich
Clorofórmio (grau espectrométrico)	-	Tedia
Carbonato de potássio	-	Casa Americana
Tetrakis(trifenilfosfina) paládio	(PPh ₃) ₄ Pd	Sigma-Aldrich
Clorofórmio deuterado estabilizado com prata	-	Cambridge Isotope Labs.
Diclorometano (P.A.), etanol (P.A.)	-	Synth

2.3.2. Métodos

2.3.2.1. Síntese dos polímeros

Para a síntese de todos os copolímeros foi usada uma câmara *glove-box* para manipular os reagentes e vidrarias em atmosfera de nitrogênio (N₂) com umidade relativa de 20 a 30%.

Uma atmosfera de N₂ é importante para evitar que o oxigênio oxide o catalisador de paládio, impedindo que os monômeros sejam polimerizados via

reações de acoplamento de *Suzuki*. Na Figura 2.11 está apresentada a rota sintética adotada para a preparação de PDBTH, PDBT e PDBH.

Figura 2.11 – Representação da preparação dos copolímeros.

2.3.2.1.1. Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-co-3-hexil-2,5-tiofeno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)-co-2,5-tiofeno] (PDBTH)

A síntese do copolímero PDBTH foi realizada em um balão de 500 mL com duas bocas. Ao balão, sob fluxo de nitrogênio, foram adicionados 0,251 g (1 mmol) de M1, 0,344 g (1 mmol) de M2, 0,417 g (1 mmol) de M3, 10 mL de tolueno

desgaseificado, 5 mL de THF desgaseificado, 20,3 mg de $(PPh_3)_4Pd$, 20,1 mg Aliquat[®] 336 e 6,5 mL de solução aquosa de K_2CO_3 (1,85 M). A mistura foi aquecida a refluxo sob agitação vigorosa durante 48 h a 72 ± 4 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Em seguida, adicionou-se à mistura 0,478 g (1 mmol) de M4 e a reação foi mantida por mais 60 h a 72 ± 4 °C. Após esse tempo, 64,2 mg (0,5 mmol) de ácido fenilborônico foram introduzidos e, novamente, a reação foi mantida sob atmosfera de N_2 , refluxo e agitação por mais 48 h, a 72 ± 4 °C. A Figura 2.12 mostra um esquema desta rota sintética.

Figura 2.12 - Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)] (PDBTH).

Finalizada a polimerização, iniciou-se o processo de purificação. Esta consiste da introdução da mistura reacional em um funil de separação e adição de água destilada no mesmo, seguida por agitação. Após separação das fases por decantação, a água foi removida.

A solução do polímero resultante foi lavada com peróxido de hidrogênio no funil de separação, cinco vezes, da mesma forma que o procedimento com a

água destilada. Usando esta rotina de purificação, foi possível remover os oligômeros, monômeros e resíduos de catalisador do polímero sintetizado.

Finalmente, os solventes foram evaporados sob pressão reduzida utilizando um evaporador rotativo (Q-344V1, Quimis[®]). Em seguida, o polímero foi redissolvido, parcialmente, com clorofórmio e precipitado em etanol. O polímero resultante foi seco em estufa a vácuo e apresentou-se como um sólido pulverulento roxo. A massa obtida do mesmo foi 380 mg e o rendimento da síntese foi de 49,3%.

2.3.2.1.2. Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol] (PDBT)

Em um balão de 250 mL com duas bocas e sob fluxo de nitrogênio, foram adicionados 0,534 g (2,1 mmol) de M1, 0,429 g (1,05 mmol) de M3, 0,532 g (1,05 mmol) de M4, 10 mL de tolueno desgaseificado, 5 mL de THF desgaseificado, 30,2 mg de $(PPh_3)_4Pd$, 20,4 mg de Aliquat[®] 336 e 6,5 mL de solução aquosa de K_2CO_3 (2,3 M). A Figura 2.13 mostra um esquema desta rota sintética do PDBT.

A mistura foi submetida a refluxo, sob agitação, durante 264 h a 85 ± 3 °C sob uma atmosfera de nitrogênio. Posteriormente, 64,4 mg (0,5 mmol) de ácido fenilborônico foram introduzidos na mistura reagente e esta foi submetida, novamente, a refluxo em atmosfera de N_2 , sob agitação vigorosa durante 192 h, a 85 ± 3 °C. O polímero resultante foi purificado e precipitado em etanol conforme a rotina adotada para o PDBTH e descrita no item 2.3.2.1.1.

Figura 2.13 - Rota sintética para obter o poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol] (PDBT).

O polímero resultante foi seco em estufa a vácuo e apresentou-se como um sólido pulverulento muito escuro. Foi obtida uma massa de 712 mg, rendimento de 98,6%.

2.3.2.1.3. Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol] (PDBH)

A síntese do PDBH foi realizada em um balão de 250 mL com duas bocas. Ao balão, sob fluxo de N_2 , foram adicionados 0,681 g (2 mmol) de M2, 0,403 g (1 mmol) de M3, 0,477 g (1 mmol) M4, 10 mL de tolueno desgaseificado, 5 mL de THF desgaseificado, 30,4 mg de $(\text{PPh}_3)_4\text{Pd}$, 20,6 mg Aliquat[®] 336 e 6,5 mL de solução aquosa de K_2CO_3 (2,3 M).

A mistura foi deixada a refluxo em atmosfera de nitrogênio e sob agitação durante 264 h, a 82 ± 4 °C. Posteriormente, 64,5 mg (0,5 mmol) de ácido fenilborônico foram adicionados à mistura reagente e a reação foi mantida em

atmosfera de N₂ por mais 192 h a 82±4 °C. O polímero resultante foi purificado e precipitado em etanol conforme a rotina descrita no item 2.3.2.1.1.

O polímero resultante foi seco em estufa a vácuo e apresentou-se sólido avermelhado em pó. A massa obtida do mesmo foi de 693 mg, rendimento de 80,9%. Na Figura 2.14 está ilustrada a rota de síntese do PDBH.

Figura 2.14 – Rota sintética do Poli[2,7-(9,9-dioctilfluoreno)-alt-4,7-bis(3-hexil-2,5-tiofeno)-2,1,3-benzotiadiazol] (PDBH).

2.3.2.2. Caracterização dos polímeros

2.3.2.2.1. Espectrometria de Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP, o equipamento usado foi o Bruker 300 MHz. Todos os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado com tetrametilsilano (TMS) como referência, cujo deslocamento químico é atribuído a 0 ppm.

2.3.2.2.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de infravermelho dos copolímeros foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet iS5 da Thermo Science. Os polímeros foram analisados no modo refletância total atenuada (ATR), na faixa de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 0,4 cm^{-1} (16 varreduras). Para tanto, 2 mg de polímero foi dissolvido em 1 mL de clorofórmio espectroscópico e duas gotas da solução foi gotejada sobre o detector do acessório de ATR do equipamento, sendo que a medida foi realizada após evaporação do solvente.

2.3.2.2.3. Cromatografia por permeação em gel - GPC

As curvas de distribuição de massa molar dos polímeros foram realizadas pela Dra. Debora T. Balogh no Laboratório de Química - Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC-USP). O equipamento usado foi o Agilent 1100 com detector de índice de refração e com colunas de GPC PLgel *mixed* C e PLgel *mixed* B em série, THF foi usado como solvente. As análises foram realizadas a 35 °C, fluxo de 1 mL/min e amostras de poliestireno como padrões de massa molar.

A partir destas curvas foram determinados os valores de massa molar média ponderada (M_w) e média numérica (M_n), bem como o índice de polidispersividade (PI), usando as seguintes equações⁴¹:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2.2)$$

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.3)$$

Onde, N_i é o número de cadeias poliméricas com massa molar M_i .

2.3.2.2.4. Espectroscopia de absorção no UV-Vis

Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-Vis) da Varian, modelo Cary 50 Conc. Foram medidos os espectros de absorção dos polímeros dissolvidos em clorofórmio (grau espectrométrico) em cubeta de quartzo com seção transversal quadrada (1 cm x 1 cm) na faixa de 300 a 800 nm.

Também foram medidos espectros de absorção de filmes finos dos polímeros nesta mesma faixa de comprimentos de onda, os filmes foram obtidos pela deposição de 250 μ L de solução polimérica (concentrações de 1%, 10 mg/mL, em clorofórmio grau espectrométrico) sobre substrato de vidro com seção quadrada (1,5 cm x 1,5 cm). Para tanto, foi utilizado o *spin coater* da SWIN 4", modelo EC4 SYN 3S102-0902, as condições de deposição foram 1800 rpm por 70 s.

A absorvidade molar (ϵ) foi determinada de acordo com a relação de *Lambert-Beer*⁴²:

$$A = \epsilon bc \quad (2.4)$$

Sendo A o valor da intensidade de absorção medida no espectrofotômetro, c a concentração da espécie absorvente e b a distância percorrida pelo feixe através da amostra.

A determinação de ϵ com uma única concentração pode não retratar realmente a absorvidade molar da espécie analisada⁴³. Desta forma, ϵ deve ser

determinada através de uma curva de calibração e esta grandeza corresponde ao coeficiente angular da curva de calibração, de acordo com a primeira derivada da Equação (2.4):

$$\frac{dA}{dc} = \varepsilon b \quad (2.5)$$

$$\therefore \varepsilon = \frac{1}{b} \frac{dA}{dc} \quad (2.6)$$

O *bandgap* óptico (E_g^{opt}) dos polímeros (em eV) foi estimado usando os espectros de absorbância no UV-Vis dos mesmos e a equação⁴⁴:

$$E_g^{opt} = \frac{1240}{\lambda_{onset}} \quad (2.7)$$

Sendo que λ_{onset} é o maior comprimento de onda (em nm), onde o material inicia a absorção de luz.

2.3.2.2.5. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de emissão foram medidos no espectrofotômetro de fluorescência da Varian, modelo Eclipse. Os espectros foram coletados de polímeros dissolvidos em clorofórmio espectrométrico, usando cubeta de quartzo com seção transversal quadrada (1 cm x 1 cm), e de filmes finos dos polímeros depositados em vidro, conforme descrito na seção 2.3.2.2.4.

A radiação de excitação usada correspondeu ao comprimento de onda de máxima absorção, que foi observado nos espectros de absorção no UV-Vis de cada material. A faixa de varredura do espectro de emissão foi diferente para cada material, uma vez que cada um deles apresentou um comportamento de emissão distinto.

O rendimento quântico de fluorescência (Φ) foi determinado usando a equação⁴⁵⁻⁵⁵:

$$\Phi = \Phi_R \left(\frac{Grad}{Grad_R} \right) \left(\frac{\eta^2}{\eta_R^2} \right) \quad (2.8)$$

Na equação (2.8), Φ é o rendimento quântico de fluorescência; *Grad* é a inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada *versus* concentração; η é o índice de refração do solvente e o subscrito *R* refere-se à substância de referência utilizada que, neste trabalho, referem-se ao sulfato de quinina e ao rubreno, para as diferentes faixas de comprimento de onda de emissão.

O rendimento sob o espectro de fluorescência foi calculado em duas faixas distintas, uma das faixas corresponde aos comprimentos de onda inferior a 560 nm, referente às emissões de cor azul, devido às unidades de 9,9-dioctilfluoreno e a outra está relacionada com comprimentos de onda superiores a 560 nm, que é devido à emissão alaranjada das unidades 2,1,3-benzotiadiazol. Os rendimentos foram determinados usando os padrões:

- Sulfato de quinina em H_2SO_4 (0,1 M) que apresenta rendimento quântico de 54% com excitação a 360 nm⁴⁸ cujo índice de refração é 1,33;
- Rubreno em clorofórmio espectroscópico, que apresenta índice de refração de 1,44 e rendimento quântico de 98%⁴⁹, com excitação a 300 nm.

2.3.2.2.6. Rendimento da polimerização

O rendimento das reações ($\ddot{R}$) foi calculado dividindo a massa de polímero, obtida após a purificação, divida pela massa total dos meros usados no início da síntese:

$$\ddot{R} = \frac{\text{Massa obtida de material}}{\text{Massa total de meros na polimerização}} \quad (2.9)$$

2.3.2.2.7. Análise termogravimétrica (TGA)

Os copolímeros foram submetidos à análise termogravimétrica na faixa de 25 °C a 750 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob fluxo de nitrogênio (50,0 mL/min). As medidas foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e foi utilizado o equipamento Metler Toledo TGA/SDTA 851.

2.3.2.2.8. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises de DSC foram realizadas através da variação de temperatura 25 a 75 °C (primeira rampa) e de -70 a 250 °C (segunda rampa), a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e sob fluxo de nitrogênio (50,0 mL/min). As medidas foram realizadas no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), utilizando o equipamento DSC – 60 da Shimadzu.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Rendimento das polimerizações e massa molar dos materiais

Os rendimentos das polimerizações dos copolímeros estão listados na Tabela 2.2. Os resultados obtidos mostram que o rendimento mais elevado foi

para o PDBT (98,6 %), seguido por PDBH (80,9 %) e o menor rendimento foi para o PDBTH (49,3 %).

Cabe ressaltar que estes resultados não consideram perdas dos materiais devido à purificação, que é um processo onde há perdas de polímero durante a evaporação dos solventes e reprecipitação dos polímeros. Isto porque os copolímeros aderem nas paredes das vidrarias e são difíceis de recuperação completa. Estas perdas causam uma subestimação da massa final obtida do material polimerizado.

Tabela 2.2 - Rendimento das polimerizações

Material					Massa final (g)	Rendimento (%)
PDBTH	0,3886 g	0,1342 g	0,1663 g	0,0821 g	0,380	49,3
PDBT	0,4081 g	0,1409 g	-	0,1725 g	0,712	98,6
PDBH	0,3886 g	0,1342 g	0,3326 g	-	0,693	80,9

Embora PDBT e PDBH tenham sido sintetizados em condições parecidas, isto é, tempo reacional similar e quantidades semelhantes de catalisador, transferidor de fase e base inorgânica, o rendimento de PDBH ficou inferior a do PDBT. Isto pode ser justificado pela temperatura média de reação ligeiramente superior na síntese do PDBT em relação a outro polímero, em torno de 3 °C, possibilitando um maior consumo dos monômeros.

PDBTH apresenta o menor rendimento, 49,3 %, o que pode ser explicado pelas quantidades menores de catalisador, transferidor de fase e K₂CO₃ utilizadas na polimerização do mesmo. Além disso, temperatura média e tempo reacional

sensivelmente menores que os demais polímeros, influenciando negativamente no rendimento da reação.

As curvas de distribuição de massa molar dos materiais sintetizados, obtidos por cromatografia de permeação em gel, estão na Figura 2.15. PDBT curiosamente apresentou uma distribuição bimodal de massa molar, em contraste com PDBTH e PDBH. Estes últimos apresentaram uma distribuição monomodal, o que era esperado devido à polimerização adotada na síntese de todos eles.

A distribuição bimodal pode estar associada à precipitação de partículas de PDBT, que é pouco solúvel nos solventes orgânicos usados na polimerização, e, desta forma, possibilita apenas o crescimento das cadeias poliméricas na superfície das partículas. As cadeias poliméricas no interior das partículas permanecem com massa molar pequena.

Figura 2.15 - Curva de distribuição de massa molar dos copolímeros sintetizados.

A massa molar média numérica e ponderada, além do índice de polidispersividade foram calculados usando os resultados de GPC e estão detalhados na Tabela 2.3. Observa-se que M_n de PDBTH e PDBH são inferiores a 10.000 g/mol, o que sugere fração considerável de oligômeros em ambos.

Tabela 2. 3 - Massas molares e polidispersividade de PDBTH, PDBH e PDBT;

Material	M_n	M_w	Polidispersividade
PDBTH	6.982	12.204	1,8
PDBT	21.911	71.048	3,2
PDBH	8.392	14.816	1,8

Os valores de M_w são de 71.048 g/mol para o PDBT, 14.816 g/mol para o PDBH e 12.204 g/mol para o PDBTH. Em relação ao índice de polidispersividade, o PDBT possui o maior PI entre todos os polímeros aqui sintetizados, igual a 3,2, o que pode ser atribuído à sua distribuição de massa molar bimodal.

Cabe destacar que a massa molar média numérica obtida obedece a seguinte ordem: PDBT > PDBH > PDBTH, ordem esta idêntica a de rendimento reacional. Esta relação de M_n entre os materiais estão de acordo com o esperado pela equação de *Carothers*, esta demonstra que a massa molar do polímero obtido por policondensação fica maior à medida que o rendimento da polimerização aumenta⁵⁰.

2.4.2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A estrutura química do PDBTH foi comprovada por espectrometria de RMN de hidrogênio e de carbono-13, conforme os espectros na Figura 2.16. A atribuição dos deslocamentos químicos foi realizada por meio de comparação com seus respectivos espectros, obtidos por simulação no ACD/I-Lab⁵¹, e com dados da literatura^{52,53}. Os resultados obtidos para este material foram os seguintes:

- RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 0,81 (triplete, 14H, CH_3); 1,10–1,25 (multiplete, 31H, $-\text{CH}_2-$); 2,05 (triplete, 3H, $-\text{CH}_2-$); 2,75 (triplete, 1H, Ar- CH_2); 7,33-7,45 (multiplete, 3H, tiofeno-H); 7,5-7,8 (multiplete, 5H, arila-H);
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 14,09; 22,62; 23,88; 29,28; 31,81; 40,49; 55,33; 120,16; 133,31; 140,19; 151,78.

O PDBT apresentou os seguintes deslocamentos, conforme pode ser verificado na Figura 2.17:

- RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 0,85 (triplete, 5H, CH_3); 1,10 (multiplete, 7H, $-\text{CH}_2-$); 1,25 (multiplete, 5H, $-\text{CH}_2-$); 2,05 (triplete, 1H, $-\text{CH}_2-$); 7,33-7,45 (multiplete, 3H, tiofeno-H); 7,5-7,8 (multiplete, 2H, arila-H);
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 14,26; 22,78; 29,40; 32,00.

Os espectros de ressonância magnética do PDBH encontram-se na Figura 2.18. Os deslocamentos identificados foram:

- RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 0,88 (triplete, 20 H, CH_3); 1,10–1,25 (multiplete, 43H, $-\text{CH}_2-$); 2,05 (triplete, 4H, $-\text{CH}_2-$); 2,75 (triplete, 4H, $-\text{CH}_2-$); 7,33-7,45 (multiplete, 3H, tiofeno-H); 7,5-7,8 (multiplete, 7H, arila-H);
- RMN ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz), δ (ppm): 14,08; 22,61; 23,87; 29,27; 31,81; 120,09; 128,53; 129,21; 139,84; 154,22; 152,66.

Figura 2.16 - Espectro de RMN ^{13}C (a) e RMN ^1H (b) do PDBTH.

Figura 2.17 - Espectro de RMN ^{13}C (a) e RMN ^1H (b) do PDBT.

Figura 2.18 - Espectro de RMN ^{13}C (a) e RMN ^1H (b) do PDBH.

Nos espectros de RMN ^1H , basicamente os picos de deslocamentos a 7,29 - 7,38 ppm referem-se aos prótons do anel tiofeno. Deslocamentos na faixa de 7,4 - 7,85 ppm correspondem aos prótons duplete nos anéis aromáticos do

9,9-dioctilfluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol (6 prótons), enquanto que o deslocamento em 2,75 ppm corresponde a um grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) do 3-hexiltiofeno (2 prótons) e o pico a 2,05 ppm refere-se a dois metilenos do 9,9-dioctilfluoreno (4 prótons).

Em todos os espectros de RMN ^1H , foi verificado o deslocamento químico do clorofórmio deuterado, que é de 77,03 ppm, e nos espectros de próton que corresponde a 7,26 ppm, além do deslocamento da água nos RMN ^1H , que é 1,63 ppm⁵⁴.

A presença de água no espectro deve estar relacionada com a absorção de umidade pelos copolímeros, devido ao caráter polar dos mesmos. O pico intenso atribuído ao deslocamento químico do CDCl_3 deve-se a baixa solubilidade dos polímeros neste solvente, particularmente o PDBT e o PDBTH.

2.4.3. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 2.19 mostra os espectros de FTIR do PDBTH, PDBT e PDBH. As bandas localizadas em: 725 cm^{-1} são relativas à deformação por rotação das ligações C-H do grupo $(\text{CH})_n$; 822 cm^{-1} , atribuída à flexão fora do plano do anel tiofeno; em 879 cm^{-1} estiramento da ligação N - S no anel benzotiadiazol^{55,56}.

A banda em 1378 cm^{-1} é atribuída à flexão dos grupos CH_3 e estiramento das ligações C - S no anel tiofeno. A banda em 1464 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico de $\text{C} = \text{C}$ no anel tiofeno, em 1537 cm^{-1} corresponde ao estiramento fora do plano das ligações $\text{C} = \text{C}$ e, o pico em 1606 cm^{-1} é atribuído ao estiramento $\text{C} = \text{C}$ dos anéis aromáticos. Enquanto que as bandas de absorção em 2857 e em 2928 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e

assimétrico de CH_2 , nesta ordem. A absorção em 2956 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico de grupos CH_3 ^{57,66}.

Figura 2.19 - Espectro de FTIR do PDBTH, PDBT e PDBH.

Os resultados de FTIR obtidos confirmam a estrutura química dos polímeros sintetizados. Cabe ressaltar que o sinal da banda a 1350 cm^{-1} , que está relacionado com ligações B-O de possíveis monômeros residuais⁶⁰, apresentou intensidade desprezível no espectro de todos os materiais, sugerindo que a purificação foi efetiva para a remoção dos mesmos.

2.4.4. Propriedades fotofísicas

A Figura 2.20 apresenta o espectro de absorção no UV-Vis do PDBTH em diferentes concentrações em clorofórmio. Observa-se que há dois máximos de

absorção, um em 391 nm e outro em 522 nm, que correspondem às unidades 9,9-dioctilfluoreno (DOF) e 2,1,3-benzotiadiazol (BDT), respectivamente⁶¹. Esta larga faixa de absorção do espectro eletromagnético é interessante para aplicações em dispositivos fotovoltaicos, nos quais é importante que o material usado como camada ativa, camada que gera fotocorrente, absorva a maior quantidade de fótons disponíveis no espectro solar.

Figura 2.20 - Espectro de absorção no UV-Vis do PDBTH.

A redução da concentração de PDBTH na solução acarreta diminuição da absorção da mesma. Além disso, o espectro de absorção sugere que as unidades DOF absorvem muito mais que os meros BDT, isto porque esta última apresenta máximo de absorção inferior. Embora, possa haver mais meros DOF que unidades BDT na cadeia polimérica do PDBTH, Qu e colaboradores⁶² verificaram este mesmo comportamento em copolímeros contendo, também, tiofeno.

Os espectros de absorção no UV-Vis do PDBT (Figura 2.21) e PDBH (Figura 2.22) apresentam comportamento semelhante, isto é, existem dois picos de absorção distinguíveis referentes às unidades DOF e BDT. PDBT possui

máximos de absorção em 415 nm (DOF) e 540 nm (BDT), enquanto que os máximos de absorção do PDBH se encontram em 370 nm (DOF) e 495 nm (BDT).

Figura 2.21 - Espectro de absorção no UV-Vis do PDBT.

Figura 2.22 - Espectro de absorção no UV-Vis do PDBH.

Diante destes resultados, conclui-se que o aumento do teor de grupos substituintes hexila na cadeia do copolímero ocasiona elevação no comprimento de onda dos máximos de absorção das unidades DOF e BDT. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de que grupos substituintes podem ocasionar torção da cadeia principal, e elevar o valor de E_g pelo efeito de redução da planaridade

das cadeias poliméricas, limitando a deslocalização de elétrons π ao longo da cadeia⁶³.

Para determinar a absorvidade molar (ϵ) foram plotados os gráficos de intensidade de absorção máxima referente às unidades BDT em função da concentração molar de material na solução, Figura 2.23. A inclinação da reta de regressão linear, presentes nesta figura, fornece informação suficiente para calcular ϵ através da Equação (2.6).

Figura 2.23 - Gráfico de intensidade de absorção em função da concentração molar referente às unidades BDT.

A absorvidade molar do PDBT é a menor de todas e corresponde a $10.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, seguida por PDBTH, $16.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, e por PDBH, $22.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Tabela 2.4). Os valores de absorvidade molar encontrados para os materiais aqui sintetizados superam $7.800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, que foi verificado em soluções de poli(3-hexiltiofeno) por Park e colaboradores⁶⁴.

Em relação às unidades DOF, as relações de intensidade de máxima absorção em função da concentração molar (Figura 2.24) mostram que o PDBT

possui o menor resultado, que é de $19.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, seguida por PDBTH, $37.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, e PDBH, $45.000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Figura 2.24 - Gráfico de intensidade de absorção em função da concentração molar referente às unidades DOF.

Estes resultados mostram que a absorvidade molar do fluoreno é superior àquela do benzotiadiazol. Além disso, indicam que o aumento da concentração de grupos substituintes C_6H_{13} , no anel tiofeno, aumenta a absorvidade molar das unidades 9,9-dioctilfluoreno e 2,1,3-benzotiadiazol nos copolímeros quando tiofeno é substituído por hexil-tiofeno.

Tabela 2.4 - Absortividade molar das soluções de PDBTH ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ e 522 nm), PDBT ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ e 540 nm) e PDBH ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ e 495 nm). O primeiro comprimento de excitação corresponde à absorção das unidades DOF, enquanto que o segundo refere-se à absorção das unidades BDT.

Material	Absortividade molar das unidades BDT ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Absortividade molar das unidades DOF ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
PDBTH	16.000	37.000
PDBT	10.000	19.000
PDBH	22.000	45.000

Os espectros de absorção dos polímeros em solução e no estado sólido (filmes), Figura 2.25, mostram que o máximo da banda de absorção relacionada à unidade fluoreno sofre deslocamento para o vermelho (*red shift*), devido à concentração e ao estado físico dos copolímeros, embora permaneçam próximos a 370, 400 e 420 nm para PDBH, PDBTH e PDBT, respectivamente.

Figura 2.25 - Espectro de absorção no UV-Vis, em solução e em filme, do PDBTH, PDBT e PDBH.

Já, em relação às unidades de BDT, observa-se deslocamento maior para os máximos das bandas de absorção, 38 ± 1 nm para o PDBTH, 20 ± 2 nm para o PDBT e 30 ± 1 nm para o PDBH. O deslocamento para o vermelho para o estado sólido indica tanto deslocalização dos elétrons π , devido a efeitos de conjugação intermoleculares, bem como planarização das cadeias poliméricas e extensão da conjugação^{65,66}.

O *red shift* está associado à redução do *bandgap* óptico do material, quando o mesmo passa de solução para o estado sólido, conforme pode ser conferido na Tabela 2.5. Este fenômeno contribui para uma absorção mais

extensa do espectro eletromagnético, o que é desejado para aplicações em dispositivos fotovoltaicos.

Ao comparar os resultados de E_g^{opt} dos materiais em solução, fica nítido que quanto maior a concentração relativa de anéis tiofeno não-substituído, menor o *bandgap* óptico do copolímero. Isto porque o PDBT apresenta os menores valores de E_g^{opt} e apresenta composição em torno de 50 % molar de tiofeno, PDBTH possui valores intermediários de *bandgap* e possui cerca de 25 % molar de tiofeno e o PDBH, que possui apenas anéis tiofeno com grupos substituintes, mostra os maiores valores para E_g^{opt} .

Em contrapartida, a presença do grupo hexila, no anel tiofeno, contribui significativamente para o *red shift* do copolímero relacionado com a mudança do estado físico do polímero, de solução para filme sólido, como pode ser verificado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - *Bandgap* óptico e *red shift* entre solução e filme sólido de PDBTH, PDBT e PDBH.

Material	E_g^{opt} em solução (eV)	E_g^{opt} em filme (eV)	<i>Red shift</i> (nm)
PDBTH	1,96 ± 0,01	1,84 ± 0,01	38 ± 1
PDBT	1,91 ± 0,01	1,81 ± 0,02	20 ± 2
PDBH	2,11 ± 0,1	1,95 ± 0,01	30 ± 1

A influência do grupo hexila, ligado ao anel tiofeno na extensão de conjugação, acarreta a mudança de cor do copolímero sintetizado para vermelho (Figura 2.26), em contraste com a cor vinho escuro do PDBTH e PDBT.

Figura 2.26 - Imagens das soluções e filmes de PDBTH, PDBT e PDBH.

É comum observar uma única emissão em materiais poliméricos, que possuem mais de um centro emissor, devido a processos de transferência de energia entre os meros ou decaimentos não-radiativos. Entretanto, neste trabalho foram verificados duas regiões de emissão em todos os copolímeros sintetizados, quando estes são excitados com radiação igual ao máximo de absorção das unidades DOF (absorção de maior energia do copolímero), conforme Figura 2.27 a 2.29.

A primeira banda de emissão (máximo em 450 - 470 nm com ombro a aproximadamente $\lambda \sim 500$ nm, luz azul) é atribuída à fotoluminescência do 9,9-dioctilfluoreno na cadeia polimérica, enquanto que a segunda emissão (na faixa de 630 a 650 nm, luz cor de laranja) corresponde à fluorescência dos meros 2,1,3-benzotiadiazol, cuja banda apresenta um ombro com a aproximadamente $\lambda \sim 710$ nm.

Figura 2.27 - Espectro de fluorescência do PDBTH em solução com radiação de excitação de 391 nm (a) e 522 nm (b).

PDBTH apresenta máximos de emissão 460 e 640 nm, sendo que a emissão referente aos anéis fluoreno (460 nm) apresenta o dobro da intensidade de emissão referente às unidades BDT. Já o PDBT emite em 466 e 650 nm, e a emissão dos anéis benzotiadiazol é superior à emissão das unidades de DOF (anéis de fluoreno).

Figura 2.28 - Espectro de fluorescência do PDBT em solução com radiação de excitação de 415 nm (a) e 540 nm (b).

PDBH emite em 450 e 635 nm, a intensidade de emissão das unidades BDT é semelhante à de DOF. Estas diferenças, relacionadas com as intensidades de máxima emissão destes meros, podem estar relacionadas às diferenças de concentração dos mesmos na cadeia polimérica ou podem estar associadas, provavelmente, à transferência de energia entre as unidades emissoras.

Figura 2.29 - Espectro de fluorescência do PDBH em solução com radiação de excitação de 370 nm (a) e 495 nm (b).

Integrando os espectros de fluorescência dos materiais, Figura 2.27 a 2.29, verifica-se que em concentrações semelhantes, as soluções de PDBT possuem as menores intensidades de emissão, seguida por PDBTH e PDBH. Portanto, há uma diminuição de emissão pelos copolímeros com o aumento da concentração molar de tiofeno não-substituído.

Sabe-se que as unidades tiofeno não são bons centros emissores, devido à presença do átomo de enxofre. Este átomo ocasiona substituição do decaimento radiativo $\pi-\pi^*$ por transições do tipo $n-\pi^*$, que apresentam emissões

de baixa intensidade⁶⁷. Entretanto, a presença do grupo hexila ligado ao tiofeno reduz este efeito, de acordo com os resultados de fluorescência obtidos.

É evidente que há uma sobreposição parcial das bandas de emissão e absorção destes copolímeros em solução (Figura 2.30), o que possibilita a transferência de energia ressonante *Förster* (FRET) entre os grupos cromóforos.

Figura 2.30 – Espectros normalizados de absorção e fluorescência das soluções $4,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L de PDBTH ($\lambda_{\text{exc}} = 390$ nm), PDBT ($\lambda_{\text{exc}} = 415$ nm) e PDBH ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm).

Em todos os copolímeros, a emissão de unidades DOF apresenta fótons com energia suficiente para ser absorvida pelas unidades BDT e, desta forma, parte dos fótons emitidos pelas unidades DOF são absorvidos pelas unidades BDT e contribuem para a emissão de cor alaranjada deste centro emissor rico em nitrogênio. Enquanto que os fótons não participantes de processos de transferência (FRET) contribuem para a emissão de cor azul, que corresponde ao fluoreno, conforme ilustração da Figura 2.31.

Figura 2.31 - Representação de transferência de energia ressonante Förster (FRET) entre unidades DOF e BDT em uma região hipotética da cadeia polimérica de PDBTH.

A diferença, entre os máximos de emissão das unidades DOF e de absorção dos meros BDT, é de 45 nm para o PDBH, 74 nm para o PDBT e 62 nm para o PDBTH. A menor diferença entre emissão e absorção no PDBH mostra que existe uma maior sobreposição dos espectros de fluorescência e absorção, o que sugere que este copolímero deve apresentar mais FRET que os demais.

O rendimento quântico (Φ) dos copolímeros foi obtido com o auxílio dos padrões rubreno e sulfato de quinina, cujos valores de Φ são conhecidos. Os gráficos de intensidade de emissão integrada *versus* concentração destes padrões e dos materiais poliméricos estão no Apêndice 5.A. Os resultados de rendimento quânticos estão detalhados na Tabela 2.6 e 2.7.

Observa-se que todos os copolímeros apresentam baixo rendimento, quando comparados a outros polímeros conjugados, não superando 22 %, independente do centro emissor analisado. Uma explicação para esses baixos rendimentos quânticos é a ação supressora dos anéis tiofeno, devido ao seu caráter supressor de emissão de fótons que já foi citado anteriormente. Além

disso, estes meros correspondem a aproximadamente 50 % molar da composição dos copolímeros e eles estão dispostos de forma alternada com os centros emissores de luz, ao longo da cadeia polimérica, o que torna a supressão da luz emitida ainda mais efetiva. Este fato foi verificado em outros sistemas poliméricos contendo tiofeno por Nowacki⁷⁰.

Tabela 2.6 - Rendimento quânticos do PDBTH, PDBT e PDBH com excitação correspondente ao pico de máxima absorção das unidades DOF (Φ_R e Φ_{SQ} correspondem ao rendimento quântico usando o padrão rubreno e sulfato de quinina, respectivamente).

Material	Unidades DOF		Unidades BDT		Rendimento total (%)
	Grad	Φ_R (%)	Grad	Φ_{SQ} (%)	
PDBTH	12.060,2	19 ± 1	9.515,9	15 ± 1	34 ± 1
PDBT	21.12,2	3 ± 1	5.346,4	9 ± 1	12 ± 1
PDBH	8.881,9	14 ± 1	12.929,4	21 ± 1	35 ± 1

*Grad é a inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada versus concentração. Rubreno (Grad_R = 60741,5) e sulfato de quinina (Grad_{SQ} = 39612,6).

PDBH apresenta os maiores rendimentos quânticos das unidades constituídas por anéis benzotiadiazol que os outros materiais analisados, independente da radiação de excitação usada. Os resultados correspondem a 21±1 e 13±1 %, em ordem decrescente de energia da radiação de excitação incidida na solução deste material.

A emissão das unidades DOF do PDBH, 14±1 %, é inferior ao rendimento quântico que as unidades de BDT, sugerindo a existência de transferência de energia entre estas unidades e isto acarreta em uma superestimação do valor de Φ dos meros BDT. Estes resultados são coerentes com o comportamento verificado nos espectros de fluorescência e de absorção, nos quais há indicativo

que o PDBH apresenta maior efeito de FRET e maior intensidade de emissão dentre os copolímeros.

Tabela 2.7 - Rendimento quânticos do PDBTH, PDBT e PDBH com excitação correspondente ao pico de máxima absorção das unidades BDT (Φ_R e Φ_{SQ} são o rendimento quântico usando o padrão rubreno e sulfato de quinina, respectivamente).

Unidades BDT		
Material	<i>Grad</i>	Rendimento total (%)
PDBTH	4937,6	16 ± 1
PDBT	3077,6	10 ± 1
PDBH	8881,9	26 ± 1

**Grad* é a inclinação do gráfico de intensidade de fluorescência integrada versus concentração. Sulfato de quinina ($Grad_{SQ} = 39612,6$).

PDBT possui os resultados mais baixos para Φ , tanto para as unidades BDT como DOF. Sendo o rendimento quântico, destas últimas, igual 3±1 % que é extremamente baixo. Este resultado pode ser atribuído à transferência de energia de meros DOF para BDT, que leva a subestimação da emissão de cor azul, e composição em torno de 50 % molar de unidades tiofeno não-substituído que ocasionam diminuição significativa do decaimento radiativo do copolímero.

Os espectros de fluorescência dos filmes finos dos copolímeros, excitados com comprimento de onda de 430 nm (apresenta energia suficiente para excitar as unidades DOF), estão dispostos na Figura 2.32. O filme de PDBTH apresenta máxima emissão a 714 nm, que corresponde a uma emissão de cor vermelha, e é diferente de quando este material se encontra em solução. Em solução, o mesmo emite a 640 nm, isto é, um deslocamento em 65 nm para a região do vermelho no espectro eletromagnético.

Figura 2.32 - Espectros de fluorescência dos filmes de PDBT, PDBTH e PDBH sobre substrato de vidro, $\lambda_{exc} = 430$ nm.

O filme de PDBT emite em 708 nm que é semelhante à emissão do PDBTH. Enquanto que o filme de PDBH apresenta máxima emissão em 673 nm. Estes resultados sugerem que a emissão associada ao grupo benzotiadiazol apresenta-se com maior extensão de conjugação, quando o grupo tiofeno não-substituído encontra-se presente.

Todos os filmes apresentaram uma única banda de emissão, ao contrário de quando estão em solução. Isto pode ser atribuído à supressão de emissão das unidades DOF, devido à transferência interna e externa de energia para unidades BDT. No estado sólido, as cadeias poliméricas estão muito próximas umas das outras, facilitando a transferência interna e dificultando a saída de fótons das unidades DOF do filme, sem que estes sejam reabsorvidos por uma das unidades BDT. Em contrapartida, em uma solução, volumes ocupados por moléculas de solventes, não cromóforos, não interagem com fótons provenientes das unidades DOF e grupos benzotiadiazol estão espacialmente apartados, ocorrendo menor probabilidade de reabsorção e emissão e, portanto, em solução, a emissão na faixa do azul pode ser detectada pelo fluorímetro. Além disso, esses resultados

reafirmam a hipótese de que há transferência de energia entre as unidades emissoras de luz dos copolímeros.

2.4.5. Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 2.33 apresenta o resultado da análise termogravimétrica dos copolímeros sintetizados. As curvas mostram que as temperaturas iniciais de degradação são de 205 °C para o PDBTH, 225 °C para o PDBH e 230 °C para o PDBT. Esta ordem de temperaturas é um reflexo das massas molares médias dos copolímeros, uma vez que a M_w e M_n seguem esta sequência, ou seja, quanto maior a cadeia polimérica mais resistente à degradação fica o polímero.

Figura 2.33 - TGA dos copolímeros PDBT, PDBH e PDBTH.

Quando estes copolímeros alcançam 750 °C, a perda de massa chega a 45 % no PDBT, 47% no PDBTH e 68% no PDBH. Estes valores sugerem que o aumento da quantidade de tiofeno substituído na cadeia polimérica ocasiona redução da estabilidade térmica do copolímero.

Na derivada das curvas termogravimétricas (DTG), Figura 2.34, verifica-se que os copolímeros apresentam dois estágios de perda de massa. Sendo que, a

taxa de degradação máxima dos polímeros ocorre na segunda etapa de degradação. Esta taxa encontra-se nas seguintes temperaturas: 441 °C para o PDBTH, 466 °C para o PDBH e 465 °C para o PDBT.

Figura 2.34 – DTG dos copolímeros PDBT, PDBH e PDBTH.

No primeiro estágio de degradação, há perda de massa correspondente a 5 % para o PDBT, 6 % no PDBTH e 9 % no PDBH. Estes valores de perda são próximos à concentração de átomos nitrogênio e enxofre dos copolímeros (7 a 9 % m/m), pertencente às unidades BDT, sugerindo que esta etapa de perda está relacionada com a termodegradação destes meros.

Enquanto que no segundo estágio, a perda de massa chega a 40 % para o PDBT, 41 % no PDBTH e 59 % no PDBH. Uma vez que a concentração em massa dos segmentos alifáticos (grupos hexila e octila), pertencentes aos meros dos copolímeros, é de: 41 % m/m (PDBT), 48 % m/m (PDBTH) e 53 % m/m (PDBH). É razoável supor que, neste estágio, esteja ocorrendo a termodegradação destes grupos alifáticos.

2.4.6. Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Nas curvas de DSC é possível identificar a temperaturas de transição vítrea (T_g) na faixa de temperatura onde ocorre inflexão da linha base, que corresponde a uma mudança na capacidade calorífica do material polimérico. Porém, irregularidades nesta linha e baixa sensibilidade do equipamento podem tornar difícil a identificação da T_g . PDBTH apresenta T_g igual a 59 °C, conforme curva apresentada na Figura 2.35.

Figura 2.35 - Curva de DSC do PDBTH.

PDBH possui de T_g igual a 36 °C (Figura 2.36) e PDBT possui T_g correspondente a 49 °C (Figura 2.37). Diante destes resultados de temperatura de transição vítrea, pode-se concluir que a inserção de grupos hexila na cadeia do copolímero PDBT promove redução da T_g . Estes resultados são coerentes, uma vez que a inserção de grupo substituinte na cadeia polimérica principal, neste caso o C_6H_{13} , aumentam a mobilidade das cadeias e, assim, ocasionam redução da T_g do polímero⁴².

Figura 2.36 - Curva de DSC do PDBH.

PDBT não apresentou picos exotérmicos ou endotérmicos, o que indica ausência de cristalização e temperatura de fusão cristalina, respectivamente, neste copolímero. Curiosamente, PDBH e PDBTH apresentaram uma banda exotérmica acima de 200 °C, que pode estar relacionada com fusão de regiões cristalinas nestes copolímeros. Sendo assim, os grupos hexila parecem favorecer a formação de copolímeros semicristalinos.

Figura 2. 37 - Curva de DSC do PDBT.

2.5. CONCLUSÕES

Empregando a reação de acoplamento de *Suzuki* foram obtidos polímeros constituídos por 9,9-dioctilfluoreno, tiofeno e 2,1,3-benzotiadiazol. Os rendimentos das reações tendem a aumentar à medida que a quantidade de catalisador, de transferidor de fase e de K_2CO_3 é elevada no meio reacional. Além disso, o aumento do tempo e temperatura média reacional favorece elevação do rendimento da polimerização.

As espectroscopias no infravermelho e de RMN 1H confirmaram a estrutura química dos copolímeros e sugere que não há presença de monômeros residuais, boronados ou bromados, após a purificação dos mesmos.

A cromatografia de permeação em gel identificou que o PDBTH e PDBH apresentam fração significativa de oligômeros. Sendo os valores de M_w iguais a de 71.048, 14.816 e 12.204 g/mol para o PDBT, PDBH e PDBTH, respectivamente. Além disso, o aumento de M_w contribui para o aumento da resistência à termodegradação dos copolímeros.

Os polímeros apresentam larga faixa de absorção do espectro eletromagnético, com máximos de absorção na faixa do azul e do laranja, que estão associados à absorção das unidades de fluoreno e benzotiadiazol, respectivamente. Em relação à fluorescência, os materiais poliméricos também possuem dois picos de emissão, azul e laranja, associados às mesmas unidades da cadeia polimérica.

A absorção, na faixa de luz visível, dos filmes poliméricos é análoga aos das soluções poliméricas. Entretanto, no estado sólido, os máximos das bandas

de absorção sofrem *red shift*, em relação aos espectros observados nos polímeros em solução, o que ocasiona redução do *bandgap* óptico do material.

À medida que o teor de tiofeno não-substituído aumenta no copolímero, os seguintes efeitos são verificados: diminuição da absorvidade molar do material, aumento da T_g , redução da intensidade de emissão e de absorção, diminuição de solubilidade em solventes orgânicos, redução do rendimento quântico e do *bandgap* óptico.

A adição de grupo hexila ao tiofeno no copolímero reduz os efeitos do tiofeno, mencionados anteriormente, e aumentam a transferência de energia por efeito *Förster*, provavelmente, devido à maior sobreposição dos espectros de fluorescência e absorção do material.

2.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Akcelrud L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Editora Manole: São Paulo, 2007.

² Spinacé, M. A. S.; De Paoli, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. Quím. Nova, v. 28, n. 1, 2005, p. 65-72.

³ 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, v. 8, n. 3, 1998, p. 55-63.

⁴ Akcelrud, L. Electroluminescent polymers, Prog. Polym. Sci., v. 28, 2003, p. 875-962.

⁵ Institut für Angewandte Photophysik. Organic semiconductor world. Disponível em <http://www.iapp.de/orgworld/?Basics:What_are_organic_semiconductors>. Acesso em: 21 Març. 2015.

-
- ⁶ Heeger A. J. Semiconducting polymers: The third generation. Chem. Soc. Rev., v. 39, 2010, p. 2354–2371.
- ⁷ Chochos, C. L.; Choulis, S. A. How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. Progress in Polymer Science, v. 36, 2011, p. 1326–1414.
- ⁸ Moliton, A.; Hlorns, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. Polymer International, v.53, 2004, p. 1397-1412.
- ⁹ Bundgaard, E.; Krebs, F. C., Low band gap polymers for organic photovoltaics. Review Solar Energy Materials & Solar Cells, v. 91, 2007, p. 954-985.
- ¹⁰ van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. Materials Science and Engineering, v. 32, 2001, p. 1-40.
- ¹¹ Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Pickup, P. G.; Poirier, R. A. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. Synthetic Metals, v. 96, 1998, p. 177-189.
- ¹² Bredas, J. L. Theoretical design of polymeric conductors. Synth. Met., 1987 v. 17, p. 115–121.
- ¹³ Roncali, J. Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. Chem. Rev., v. 97, 1997, p. 173-205.

-
- ¹⁴ Kroon, R.; Lenes, M.; Hummelen, J. C. et al. Small bandgap polymers for organic solar cells (polymer material development in the last 5 years). *Polymer Reviews*, v. 48, 2008, p. 531–582.
- ¹⁵ Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D. et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, v. 11, 2001, p. 374–380.
- ¹⁶ Jayakannan, M.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. Synthesis and structure-property relationship of new donor–acceptor-type conjugated monomers and polymers on the basis of thiophene and benzothiadiazole. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, v. 40, 2002, p. 251–261.
- ¹⁷ Guo, X.; Puniredd, S. R.; Baumgarten, M. et al. Benzotrithiophene-based donor–acceptor copolymers with distinct supramolecular organizations. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, 2012, p. 8404–8407.
- ¹⁸ Sotomayor, M. D. P. T.; Dias, I. L. T.; Lanza, M. R. V. et al. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. *Quím. Nova*, v. 31, n. 7, 2008, p. 1755-1774.
- ¹⁹ Parker, C. A. *Photoluminescence of solutions*. Editora American Elsevier: Amsterdam, 1968.
- ²⁰ Pereira, M. V. M. *Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- ²¹ Atkins, P. W. *Physical Chemistry*. 6 ed. Editora Oxford University Press: Oxford, 1999.
- ²² Phillips, D., *Polymers photophysics: Luminescence, energy migration and*

molecular motion in synthetic polymers. Editora Cambridge University Press: United Kingdom, 1985.

²³ Guillet, J. Polymer photophysics and photochemistry. Editora Cambridge University Press: United Kingdom, 1987.

²⁴ Valeur, B. Molecular Fluorescence: Principles and applications. Editora Wiley-VCH: Weinheim, 2001.

²⁵ Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. 3 ed. Editora Springer: New York, 2008.

²⁶ Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. Chem. Rev, v. 95, n. 7, 1995, p. 2457-2483.

²⁷ Bäckvall, J-E. Palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis, scientific background on the nobel prize in chemistry 2010. The Royal Swedish Academy of Sciences, October, 2010, p. 1-12.

²⁸ Kotha, S.; Lahiri, K.; Kashinath, D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. Tetrahedron , v. 58, 2002, p. 9633–9695.

²⁹ Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. Non-conventional methodologies for transition-metal catalyzed carbon-carbon coupling: a critical overview. Part 2: The Suzuki reaction. Tetrahedron, v. 64, 2008, p. 3047-3101.

³⁰ Name-reaction. Suzuki cross-coupling. Disponível em <<http://www.name-reaction.com/suzuki-cross-coupling>>. Acesso em: 7 Jun. 2015.

³¹ He, B.; Li, J.; Bo, Z.; Huang, Y. Studies of green emission in polyfluorenes using a model polymer. Polymer Journal, v. 39, n. 12, 2007, p. 1345–1350.

-
- ³² Neher, D. Polyfluorene homopolymers: Conjugated liquid-crystalline polymers for bright blue emission and polarized electroluminescence. *Macromol. Rapid Commun.*, v. 22, 2001, p. 1365–1385.
- ³³ Sheats, J. R.; Antoniadis, H.; Hueschen, M. et al. Organic electroluminescent devices. *science*, v. 273, 1996, p. 884–888.
- ³⁴ Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Velusamy, M. et al. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mate.*, v. 14, 2004, p. 83–90.
- ³⁵ Keshtov, M. L.; Sharma, G. D.; Kuklin, S. A. et al. Synthesis and characterization of two new benzothiadiazole and fused bithiophene based low band-gap D-A copolymers: Application as donor bulk heterojunction polymer solar cells. *Polymer*, v. 65, 2015, p. 193-201.
- ³⁶ Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational design of high performance conjugated polymers for organic solar cells. *Macromolecules*, v. 45, 2012, p. 607–632.
- ³⁷ Su, W. F.; Chen, T. T.; Chen, Y. Synthesis and optoelectronic properties of luminescent copolyfluorenes slightly doped with thiophene chromophore. *Polymer*, v. 51, 2010, p. 1555–1562.
- ³⁸ Inganäs, O.; Granlund, T.; Theander, M. et al. Optical emission from confined poly(khiophene) chains. *Optical Materials*, v. 9, 1998, p. 104-108.
- ³⁹ Burrows, H. D.; de Melo, J. S.; Serpa, C. et al. Mechanistic studies on the photodegradation of 2,5-dialkyloxy-substituted para-phenylenevinylene oligomers by singlet oxygen. *J. Chem. Phys.*, v. 115, n. 20, 2001, p. 9601-9606.

-
- ⁴⁰ Brabec, C. J.; Dyakonov, V. Parisi, J. Sariciftci, N. S. Organic photovoltaics. Editora Springer: New York, 2003.
- ⁴¹ Canevarolo, S. V. Jr. Ciência dos Polímeros. 2 ed. Editora Artliber: São Paulo, 2006. p. 129-148.
- ⁴² Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-Vis. Quím. Nova, v. 27, n. 5, 2004, p. 807-812.
- ⁴³ Perkampus, H. H. UV-Vis spectroscopy and its applications. Springer-Verlag: Berlin, 1992.
- ⁴⁴ Ponomarenko, S. A.; Luponosov, Y. N.; Min, J. et al. Design of donor–acceptor star-shaped oligomers for efficient solution-processible organic photovoltaics. Faraday Discuss., v. 174, 2014, p. 313–339.
- ⁴⁵ Yue, Q.; Cheng, J.; Li, G. et al. Fluorescence property of ZnO nanoparticles and the interaction with bromothymol blue. J Fluoresc, v. 21, 2011, p. 1131–1135.
- ⁴⁶ Hu, L.; Sun, Y.; Li, S. et al. Multifunctional carbon dots with high quantum yield for imaging and gene delivery. Carbon, v. 67, 2014, p. 508–513
- ⁴⁷ Demas, J. N.; Crosby, G. A. The measurement of photoluminescence quantum yields. Journal of Physical Chemistry, v. 75, 1971, p. 991-1024.
- ⁴⁸ Du F.; Ming Y.; Zeng F.; Yu C.; Wu S. A low cytotoxic and ratiometric fluorescent nanosensor based on carbon-dots for intracellular pH sensing and mapping. Nanotechnology, v. 24, 2013. p. 365101.
- ⁴⁹ Stevens, B.; Algar, B. E. The photoperoxidation of unsaturated organic molecules. i. relaxation and oxygen-quenching parameters of the sensitizer singlet state. The Journal of Physical Chemistry, v. 72, 1968, p. 2582-2587.

-
- ⁵⁰ COWIE, J. M. G. Polymers: Chemistry & physics of modern materials. 2 ed. Editora Chapman & Hall, London, 1991.
- ⁵¹ ACD/I-Lab. Disponível em <<https://ilab.acdlabs.com/iLab2/>>. Acesso em: 7 Set. 2014.
- ⁵² Lee, W.; Cheng, K.; Wang, T. et al Effects of acceptors on the electronic and optoelectronic properties of fluorene-based donor–acceptor–donor copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, v. 208, 2007, p. 1919–1927.
- ⁵³ Zhu, Y.; Champion, R. D.; Jenekhe, S. A. Conjugated donor-acceptor copolymer semiconductors with large intramolecular charge transfer: Synthesis, optical properties, electrochemistry, and field effect carrier mobility of thienopyrazine-based copolymers. *Macromolecules*, v. 39, 2006, p. 8712-8719.
- ⁵⁴ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherde, N. H. et al. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. *Organometallics*, v. 29, 2010, p. 2176–2179.
- ⁵⁵ Tamanai, A.; Beck, S.; Pucci, A. Mid-infrared characterization of thiophene-based thin polymer films. *Displays*, v. 34, 2013, p. 399–405.
- ⁵⁶ Pacsai, B.; Vass, G.; Pasinszki, T. Structure and spectroscopy of 3-chloro-4-fluoro-1,2,5-thiadiazole. *Eur. Chem. Bull.*, v. 1, 2012, p. 98-102.
- ⁵⁷ Caricato, A.P.; Anni, M.; Manera, M.G. et al. Study of temperature dependence and angular distribution of poly(9,9-dioctylfluorene) polymer films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE). *App. Surf. Sc.*, v. 255, 2009, p. 9659–9664.

-
- ⁵⁸ Nicho, M.E.; Hailin Hu; López-Mata, C.; Escalante, J. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. *Sol. En. Mat. & Sol. C.*, v. 82, 2004, p. 105–118.
- ⁵⁹ Kaur, A.; Dhillon, A.; Lakshmi, G.B.V.S. et al. Modifications induced in poly (3-hexylthiophene) due to swift heavy ion beam of 100MeV silver (Ag^{8+}). *Mat. C. and P.*, v. 131, 2011, p. 436–442.
- ⁶⁰ Péres, L. O.; Errien, N.; Faulques, E. et al. Synthesis and characterization of a new alternating copolymer containing quaterphenyl and fluorenyl groups. *Polymer*, v. 48, 2007, p. 98-104.
- ⁶¹ Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W.; Yuan, M.; Peng, J.; Cao, Y. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. *J. Mater. Chem.*, v. 12, 2002, p. 2887–2892.
- ⁶² Qu, B.; Feng, L.; Yang, H. et al. Color-stable deep red-emitting OLEDs based on a soluble terpolymer containing fluorene, thiophene and benzothiadiazole units. *Synthetic Metals*, v. 162, 2012, p. 1587– 1593.
- ⁶³ Roncali, J. Molecular engineering of the band gap of π -conjugated systems: Facing technological applications. *Chem Ver*, v. 97, 1997, p. 173–206.
- ⁶⁴ Park, Y. D.; Lee, S. G.; Lee, H. S. et al. Solubility-driven polythiophene nanowires and their electrical characteristics. *J. Mater. Chem.*, v. 21, 2011, p. 2338-2343.
- ⁶⁵ Chen, Z.; Fang, J.; Gao, F. Enhanced charge transport by incorporating additional thiophene units in the poly(fluorene-thienyl-benzothiadiazole) polymer. *Organic Electronics*, v. 12, 2011, p. 461–471.

⁶⁶ Pei, J.; Wen, S.; Zhou, Y. et al. A low band gap donor–acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: synthesis and photovoltaic properties. *New J. Chem.*, v. 35, 2011, p. 385–393.

⁶⁷ Nowacki, B. F. Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de copolímeros contendo unidades fluoreno, fenileno e tiofeno. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CAPÍTULO III

DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS

Neste capítulo são abordados os diodos emissores de luz, mais especificamente os montados com camadas ativas orgânicas/poliméricas, como os que foram preparados neste trabalho. Na revisão bibliográfica é apresentado o princípio de funcionamento, arquitetura e formas de caracterizar LEDs. Dentro deste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos com os dispositivos PLEDs confeccionados usando os copolímeros sintetizados e caracterizados, conforme relatado no capítulo anterior. Além disso, os resultados das propriedades elétricas dos filmes que compõem os PLEDs são detalhados e discutidos.

3.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.1. Dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs)

Após o primeiro relato do uso do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) em diodos emissores de luz (PLEDs) em 1990, semicondutores e dispositivos poliméricos têm atraído um crescente interesse científico e industrial para o uso destes materiais na área eletrônica¹. Isto devido às várias vantagens que os polímeros podem oferecer, frente a seus homólogos a base de silício, como: baixo peso, baixo custo, área elevada e flexibilidade².

Um PLED (*polymer light emitting diode*) é um dispositivo eletrônico baseado em materiais semicondutores, que emite uma determinada faixa do espectro eletromagnético quando eletricamente estimulado. Sendo a camada do

dispositivo que emite luz, conhecida como camada ativa, constituída por um material polimérico ou oligômero.

A cor da luz emitida pelos polímeros depende fortemente de sua estrutura química. Desta forma, por modificação química do polímero é possível obter uma variedade de materiais poliméricos solúveis, que emitem em diferentes regiões de todo o espectro eletromagnético na faixa visível.

Os LEDs provenientes de materiais orgânicos e poliméricos (Figura 3.1) possuem diferentes aplicações, tais como: *displays* flexíveis e portáteis, fontes de luz, decorações, telas de câmeras digitais, entre outros.

Figura 3.1 - Algumas aplicações de PLEDs e OLEDs.

Nas décadas passadas, quando se tratava de aplicações em grandes telas, a expectativa de vida destes dispositivos ainda era muito curta (menor que 1000 horas), o que tornavam a sua aplicação comercial ainda inviável. Contudo, nos últimos anos, aparelhos eletrônicos com área elevadas (como televisores e monitores) têm sido introduzidos no comércio.

3.1.2. Arquitetura dos dispositivos PLEDs

Um PLED é um dispositivo constituído por multicamadas, Figura 3.2, cada uma delas desempenha um papel diferente na arquitetura de um PLED³:

- Substrato: é fundamental que apresente elevada transparência, baixa rugosidade e estabilidade dimensional. Geralmente, o vidro é utilizado como substrato, mas filmes plásticos transparentes, também, são usados como substrato;

Figura 3.2 - PLED arquitetura multicamada⁴. Onde EL é a camada emissiva, ETL é a camada de transporte de elétrons, HTL é a camada de transporte buracos e HIL é a camada de injeção de buracos.

- Ânodo: tem a finalidade de injetar buracos em camadas poliméricas, deve ser transparente e altamente condutor, para que o dispositivo apresente elevado desempenho e boa eficiência, além de boa condutividade elétrica e excelente aderência ao substrato;
- Camada de injeção buracos (HIL): esta camada tem a função de injetar os buracos provenientes do ânodo para a camada emissiva. É importante que o material usado nesta camada detenha elevada mobilidade de buracos e capacidade de bloqueio de elétrons;
- Camada de transporte buraco (HTL): esta camada recebe e transporta os portadores de cargas positivas. Materiais com baixo potencial de ionização, juntamente com baixa afinidade eletrônica e elevada

mobilidade de buracos são ótimos candidatos para serem aplicados como HTL;

- Camada emissiva (EL): é a camada na qual ocorre a emissão de fótons. No caso de PLEDs, a EL deve ser constituída por polímeros ou oligômeros de alto rendimento quântico. A cor emitida por esta camada corresponderá ao fóton, cuja energia esta associada com a diferença de energia entre o orbital HOMO e o LUMO;
- Camada de transporte de elétrons (ETL): esta camada de ser fabricada com materiais com elevada capacidade para transporte de elétrons, potencial para bloqueio de buracos e afinidade eletrônica elevada. Isto, porque, a ETL funciona como uma camada para transporte de elétrons, aceitando cargas negativas do cátodo e permitindo que as mesmas migrem para a camada emissiva. Estas propriedades são importantes, uma vez que evitam a fuga e acumulação de cargas na interface entre o cátodo e a ETL;
- Cátodo: desempenha o papel de injetar elétrons na camada emissiva. A função trabalho do material usado como cátodo deve ser relativamente pequena (2,9 a 4 eV), isto para que a barreira de injeção de elétrons seja minimizada.

A arquitetura descrita anteriormente pode ser modificada, formando PLEDs com outra configuração. Porém, estes dispositivos luminescentes são sempre constituídos por filmes finos e, basicamente, suas estruturas são obtidas pela ausência ou presença de novas camadas de filmes finos⁵.

3.1.3. Princípio de funcionamento de PLEDs

O princípio de eletroluminescência rege o funcionamento dos diodos emissores de luz. Como já mencionado anteriormente, um PLED é um dispositivo constituído por multicamadas, conforme mostrado na Figura 3.3. Quando uma tensão é aplicada entre os eletrodos, uma corrente flui através das camadas, o cátodo fornece o fluxo de elétrons. Os buracos são injetados a partir do ânodo, que alcançam a camada emissiva e formam éxcitons, o decaimento dos éxcitons produz os fótons.

Figura 3.3 - Princípio de funcionamento de um PLED⁶. EML é a camada emissiva, ETL é a camada de transporte de elétrons, EIL é a camada de injetora de elétrons, HTL é a camada de transporte buracos, HIL é a camada de injeção de buracos, cátodo e o ânodo.

A cor da luz emitida depende do material semiconductor na camada emissiva e é basicamente determinada pela diferença de energia entre o HOMO e o LUMO deste material. Além disso, a intensidade da luz depende da quantidade da tensão elétrica aplicada.

3.1.4. Caracterização de dispositivos emissores de luz poliméricos

3.1.4.1. Curvas de corrente-tensão (I-V) e de densidade de corrente-tensão-luminância (J-V-L)

A curva I-V característica de um LED inorgânico permite identificar a tensão de limiar do dispositivo, que corresponde à tensão na qual ocorre o surgimento de uma corrente elétrica no diodo emissor de luz (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Curva característica de um LED vermelho e sua tensão ou potencial de limiar⁷.

Existem diferentes modelos matemáticos usados para descrever o comportamento elétrico de diodos emissores de luz. No caso de OLEDs, a curva pode ser descrita pela equação de *Shockley*⁸ ou por um modelo mais completo, conhecido como equação de *Shockley* modificada⁹.

Já a curva J-V-L caracteriza as propriedades entre a densidade elétrica (J), a tensão de polarização (V) e a luminância (L) do dispositivo. Sendo que, a densidade de corrente (J) corresponde à relação entre a corrente elétrica e a área do dispositivo analisado.

Nesta curva é observado, tipicamente, que a densidade de corrente e a luminância aumentam com a elevação da tensão elétrica aplicada no LED. Em

LEDs inorgânicos, isto ocorre porque há diminuição da resistência elétrica interna do LED. Porém, em LED orgânicos, esta afirmação nem sempre é verdadeira.

Outro parâmetro importante, que pode ser extraído das curvas de J-V-L, é a tensão de trabalho, na qual o LED inicia a emissão de luz. Com os valores de densidade de corrente e luminância, em uma curva J-V-L, é possível determinar a eficácia luminosa (η_L) do dispositivo. η_L é definida como a razão entre a luminância e a densidade de corrente:

$$\eta_L = \frac{L}{J} [cd/A] \quad (3.1)$$

3.1.4.2. Espectro de eletroluminescência (EL)

Um espectro de eletroluminescência é uma curva de intensidade de emissão (ordenada ou eixo y) em função do comprimento de onda (abscissa ou eixo x). Este espectro pode mostrar picos e/ou bandas de comprimentos de onda emitidos e suas respectivas intensidades de emissão, que são característicos do material emissivo e da tensão elétrica aplicada no LED (Figura 3.5).

Figura 3.5 - Espectro de EL de um LED inorgânico de emissão branca¹⁰.

3.1.4.3. Coordenadas de cromaticidade - CIE

A cor de uma fonte luminosa é tipicamente caracterizada pelo sistema de Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE), Figura 3.6. As emissões de todas as cores podem ser expressas pelas coordenadas de cromaticidade x e y no diagrama de cromaticidade da CIE.

Figura 3.6 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931⁵.

Neste diagrama de cromaticidade, os comprimentos de onda relativos às cores monocromáticas do espectro visível são encontrados nos contornos do diagrama. As cores não-puras ficam localizadas no interior do mesmo e podem ser obtidas através de combinações entre as cores puras ou saturadas¹¹.

3.1.5. Desafios e limitações dos PLEDs e OLEDs

O tempo de vida dos dispositivos e a degradação são os principais fatores que limitam as aplicações dos PLEDs¹². Outro grande desafio tecnológico é o ajuste do dispositivo para que um número igual de buracos e elétrons chegue à camada emissiva. Já que em materiais orgânicos, este balanço de cargas é muito difícil porque a mobilidade de elétrons é muito menor do que a de buracos.

Aliado a isto, a exposição de PLEDs às condições ambientais promove a degradação do cátodo e a geração de áreas não emissivas, que são conhecidas como manchas escuras. Sendo assim, é de vital importância que estes dispositivos sejam fabricados em ambiente inerte e encapsulados antes de serem polarizados.

Estes dispositivos luminosos, ainda, estão sujeitos à degradação intrínseca, que é a perda progressiva da eficiência luminosa ao longo do tempo de operação. Processo este que pode envolver diferentes mecanismos, como: formação de armadilhas de luminescência; degradação da interface e instabilidade do ânodo¹³.

Em relação à degradação extrínseca, água e O₂ respondem como as principais fontes extrínsecas na atmosfera para degradar os PLEDs. Sendo que, a água pode ser cem vezes mais destrutiva que o gás oxigênio¹⁴.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1. Materiais

Nesta etapa do trabalho foram utilizados os materiais relacionados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Lista de materiais utilizados na confecção dos filmes finos e PLEDs.

Material	Nomenclatura	Fornecedor
Clorofórmio (grau espectrométrico)	-	Tedia
Lâminas de vidro (microscopia)	-	Precision Glass Line
Tris(8-hidroxiquinolinato) de alumínio	Alq3	Sigma-Aldrich
Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato de sódio) (dispersão em água a 1,3 % em peso, grau condutivo)	PEDOT: PSS	Sigma-Aldrich
Óxido de índio e estanho	ITO	Diamond Coatings Limited

3.2.2. Métodos

A arquitetura adotada para a construção dos PLEDs está ilustrada na Figura 3.7. Embora tenham sido realizados testes com uma arquitetura sem a camada transportadora de elétrons (Alq3), não foram obtidos dispositivos que permitissem a sua caracterização óptica. Desta forma, o Alq3 melhorou a qualidade dos diodos emissores de luz e, assim, possibilitou caracterizar melhor as suas propriedades elétricas e ópticas.

Figura 3.7 - Arquitetura multicamada dos PLEDs adotada neste trabalho.

3.2.2.1. Medidas de resistividade em filmes finos

Os filmes finos foram preparados através de deposição das soluções poliméricas em lâminas de vidro (1,5 cm x 1,5 cm) por *spin coating* (espalhamento rotativo). O equipamento utilizado para deposição foi o *spinner* da Swin 4" Table Top Economic Coater, modelo EC4 SYN 3S102-0902.

As lâminas foram previamente limpas em acetona e banho ultrassônico por 20 min. As soluções poliméricas foram preparadas com clorofórmio grau espectrométrico, em diferentes concentrações, conforme Tabela 3.2. As soluções foram mantidas em banho ultrassônico por 30 minutos e depois filtradas através filtro de membrana PVDF (porosidade de 0,22 μm). A rotação para deposição utilizada foi de 1900 rpm por 40 s e a quantidade de solução depositada foi de 200 μL sobre cada lâmina.

As medidas de espessura de todos os filmes finos, relacionados na Tabela 3.2, foram realizadas no perfilômetro mecânico Alpha Step, modelo 500 Surface, que pertence ao Laboratório de Microeletrônica da Engenharia Elétrica da Escola Politécnica.

Tabela 3.2 - Concentração das soluções e medida das espessuras dos filmes finos depositados em lâmina de vidro.

Material	Concentração da solução (mg/mL)	Espessura do filme (nm)
PDBTH	2	47 $\pm$ 5
PDBT	5	34 $\pm$ 6
PDBH	8	50 $\pm$ 3

As medidas da resistência de folha e condutividade foram feitas duas vezes e os resultados apresentados neste trabalho correspondem à média

aritmética dos resultados obtidos. Foi utilizado o equipamento Swin, modelo Hall 880, que realiza as medições pelo método de quatro pontas *van der Pauw*.

3.2.2.2. Voltametria cíclica dos copolímeros na forma de filme

Os níveis energéticos dos orbitais HOMO e LUMO dos polímeros sintetizados foram determinados por voltametria cíclica (CV). Para tanto, cada copolímero foi dissolvido em CHCl_3 e uma lâmina de óxido de índio e estanho (ITO) foi mergulhada na solução e retirada. Após a evaporação do solvente, o filme formado sobre o ITO ($0,5 \text{ cm}^2$) foi usado como eletrodo de trabalho.

Grafite foi utilizado como contra eletrodo e fio de prata como eletrodo de quase-referência, as medidas foram realizadas em solução $0,1 \text{ mol/L}$ de perclorato de lítio (LiClO_4) em acetonitrila a temperatura ambiente, a uma taxa de varredura de 50 mV/s .

N_2 foi borbulhado no sistema por 15 minutos antes de iniciar as medições e peneiras moleculares foram adicionadas às soluções para remover O_2 e H_2O dissolvidos na solução. As medições foram realizadas no laboratório de eletroquímica da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), sob a assistência do Prof. Dr. Jarem Garcia. O equipamento usado foi o potenciostato/galvanostato da Autolab, modelo PGSTAT12.

O nível HOMO dos copolímeros foi calculado como potencial de ionização, a partir dos potenciais de início da oxidação (E_{ox}^{onset}). Enquanto que o nível LUMO foi calculado como a afinidade eletrônica, a partir do potencial de início de redução (E_{red}^{onset}), considerando que o potencial Ag/Ag^+ está deslocado $4,48 \text{ V}$ em relação ao vácuo nestas condições^{15,16}, de acordo com as equações:

$$\text{HOMO (eV)} = -(E_{ox}^{onset} + 4,7) \quad (3.4)$$

$$LUMO (eV) = -(E_{red}^{onset} + 4,7) \quad (3.5)$$

O *bandgap* eletroquímico (E_g^{EQ}) foi estimado por:

$$E_g^{EQ} (eV) = (LUMO - HOMO) \quad (3.6)$$

3.2.2.3. *Fabricação dos PLEDs*

O processo de confecção dos PLEDs inicia-se com a corrosão das lâminas de ITO com HCl e zinco em pó, deixando apenas as trilhas semicondutoras, conforme Figura 3.8. Em seguida, as lâminas corroídas, previamente identificadas, são submetidas à limpeza por lavagem na seguinte sequência: manualmente, com detergente doméstico e água destilada; com água destilada em ultrassom por 10 minutos; com álcool isopropílico em banho ultrassônico por 30 min. e com acetona em banho ultrassônico por 30 minutos.

Após esta limpeza, as lâminas foram armazenadas em placas de petri, para evitar deposição de pó ou outros contaminantes do ambiente, e colocadas em ambiente de nitrogênio em uma câmara *glove-box* (umidade relativa $\leq 20\%$), onde serão realizadas, posteriormente, as etapas de deposição do PEDOT:PSS e da solução do copolímero.

Primeiramente, cada lâmina é inserida em um aparato de UV-ozônio¹⁷ por 5 minutos e o filme da blenda PEDOT:PSS é a primeira camada depositada sobre o filme de ITO. Este filme é depositado por *spin coating* em um *spinner*, montado a partir de um motor de disco rígido (*Hard Disk* – HD) de computador¹⁸ (Figura 3.9). Os parâmetros de deposição foram os seguintes: 300 mL da suspensão de PEDOT:PSS por lâmina e velocidade de 3600 rpm por 35 segundos.

Figura 3.8 - Esquema das etapas para confecção dos PLEDs. Ao final do procedimento, são obtidos quatro dispositivos, com área ativa de 9mm^2 , em cada lâmina de ITO.

Após a deposição do PEDOT:PSS, as lâminas foram submetidas ao processo de decapagem, onde são eliminados os excessos do filme deste material sobre as áreas das lâminas, regiões estas que serão usadas como eletrodos (ânodo e cátodo) do PLED. Este procedimento é feito com limpeza da lâmina utilizando cotonete umedecido em água destilada e, em seguida, os filmes são transferidos para a estufa a vácuo (Vacuoterm) e aquecidas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos para secagem do filme polimérico.

Após secagem, as lâminas são novamente inseridas na *glove-box* e é depositada a solução do copolímero em clorofórmio espectroscópico, cujas concentrações estão detalhadas na Tabela 3.3. Todas as soluções foram submetidas a banho ultrassônico por 90 minutos e filtradas através de filtro de PVDF, porosidade de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ (PDBT e PDBH) e $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (PDBTH, que apresenta a menor solubilidade). A deposição por *spin coating* foi realizada com 250 mL de solução depositada por lâmina e velocidade de 3600 rpm por 35 segundos.

Figura 3.9 - Spinner montado a partir de um motor de disco rígido (HD).

Novamente, as lâminas são decapadas com cotonete, agora umedecido com clorofórmio espectroscópico, e são levadas para a estufa a vácuo, onde os mesmos são secos a 50 °C por 30 minutos.

A etapa seguinte é a deposição do Alq3 (10 mg) e do alumínio (cátodo), respectivamente, e que são realizados na evaporadora térmica, acoplada a uma *glove-box* da PrestVácuo, pertencente ao Laboratório do Grupo de Eletrônica Molecular (GEM) da Escola Politécnica da USP.

Tabela 3.3 - Concentração das soluções e espessuras dos filmes finos depositados.

Camadas	Concentração da solução contendo copolímero (mg/mL)	Espessura do filme (nm)
ITO	-	660 ± 6
PEDOT:PSS/PDBTH	2	18 ± 9
PEDOT:PSS/PDBT	3	27 ± 2
PEDOT:PSS/PDBH	4	47 ± 3
Alq3	-	15 ± 5
Alumínio	-	53 ± 2

Os porta-amostras, contendo as máscaras e as lâminas do dispositivo, e os materiais para deposição (alumínio metálico e Alq3) são carregados no suporte planetário da metalizadora. Em seguida, todo o conjunto é submetido a alto vácuo

e a deposição de filmes finos de Alq3 e de alumínio metálico por evaporação térmica é realizada.

A área ativa dos PLEDs confeccionados é de 9 mm² e a espessura de cada camada está descrita na Tabela 3.3. Após a metalização, os dispositivos são encapsulados com lâminas de vidro (15 mm x 15 mm) e fita adesiva dupla-face, no interior de uma glove-box.

3.2.2.4. Caracterização dos dispositivos PLEDs

A caracterização elétrica dos PLEDs foi realizada com a fonte e medidor de tensão da Keythley (modelo 2400), conectada a um computador e com o auxílio do programa LabTracer 2.0 (taxa de polarização de 1 V/ms). Enquanto que as propriedades ópticas, luminância e as coordenadas de cromaticidade dos dispositivos polarizados foram determinadas com o uso do colorímetro da Konica-Minolta modelo SC-200.

3.2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da Phillips, modelo XL-30. As imagens foram realizadas em filmes finos dos copolímeros, obtidos por *spin coating*. Para tanto, 200 µL das soluções poliméricas filtradas (concentração de 3 mg/mL, PDBTH e PDBT, e 4 mg/mL, PDBH) foram depositadas em uma lâmina de vidro (1 cm x 1 cm) e submetidas a 1000 rpm por 35 s. Os filmes foram recobertos com carbono e as imagens foram realizadas na superfície dos filmes, usando tensão elétrica de 10 kV.

3.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Propriedades elétricas dos filmes finos

O óxido de índio e estanho apresenta um valor muito baixo de resistência de folha, cerca de $9,26 \Omega/\square$, quando comparado com os filmes orgânicos utilizados nos PLEDs (Figura 3.10). Esse valor é seis ordens de grandeza inferior à resistência dos filmes poliméricos. PDBT foi o material que apresentou a maior resistência de folha, $25,19 \text{ M}\Omega/\square$, seguido pela blenda PEDOT:PSS com resistência de folha de $17,6 \text{ M}\Omega/\square$ e pelo Alq3, $12,6 \text{ M}\Omega/\square$.

Quando comparamos os copolímeros sintetizados, verificamos que a substituição de unidades tiofeno por 3-hexiltiofeno leva a uma redução da resistência de folha dos filmes finos destes materiais. A resistência de folha medida para o PDBTH foi $7,3 \text{ M}\Omega/\square$ e para o PDBH foi de $5,5 \text{ M}\Omega/\square$, sendo a proporção de unidades 3-hexiltiofeno destes copolímeros igual a 25 % e 50 % molar, respectivamente. Ou seja, uma diminuição de cerca de 69 % desta resistência, quando todos os anéis tiofenos na cadeia polimérica passam a ter substituintes hexila.

Figura 3.10 - Resistência de folha dos filmes finos dos materiais usados nos PLEDs.

A condutividade dos materiais orgânicos usados nos PLEDs (Figura 3.11) é muito inferior ao ITO (1,64 kS/cm), que não foi inserido nesta figura.

A condutividade dos filmes orgânicos está em torno de 6 a 38 mS/cm, comparáveis aos valores relatados para as blends PEDOT:PSS¹⁹. Entretanto, sabe-se que a morfologia do filme e a composição, desta blend, afetam as suas propriedades elétricas²⁰.

O Alq3 mostrou maior condutividade que o PEDOT:PSS, 25,9 mS/cm, e PDBTH e PDBH apresentam ainda resultados melhores que o Alq3. PDBH (36 mS/cm) apresentou maior condutividade que o PDBTH (29 mS/cm), o que pode estar relacionado com a sua massa molar média numérica superior em relação ao PDBTH.

De acordo com as medições de efeito *Hall*, o Alq3 apresenta comportamento de semicondutor tipo n e a mobilidade dos elétrons no filme deste material é de 5,8 cm²/V.s. O ITO é semicondutor do tipo p e a mobilidade dos buracos/lacunas corresponde a 35,9 cm²/V.s.

Figura 3.11 - Condutividade dos filmes finos dos materiais usados nos PLEDs.

O PEDOT:PSS e os copolímeros não puderam ser caracterizados por efeito *Hall*, devido à baixa concentração de portadores de cargas presentes que

dificulta a identificação do tipo de portador pelo equipamento. Além disso, o caráter ambipolar (doador e aceptor de elétrons), relacionado aos diferentes meros na cadeia dos copolímeros sintetizados²¹, pode ter dificultado ainda mais esta caracterização.

A mobilidade dos portadores de cargas na maioria dos polímeros conjugados é inferior a $1 \text{ cm}^2/\text{V.s}^{22}$, não podendo ser medida. Isto porque este valor foge da faixa de trabalho do equipamento de efeito *Hall* usado. A razão para os materiais orgânicos apresentarem baixos valores de mobilidade, em relação a materiais inorgânicos, é a aleatoriedade da estrutura na escala molecular. Esta aleatoriedade implica em desordem no material e variação dos níveis energéticos, nos quais os portadores de carga se movem^{23,24}.

3.3.2. Voltametria cíclica dos copolímeros na forma de filme

Em um voltamograma cíclico de polímero, o processo de oxidação corresponde à remoção de elétrons do orbital HOMO, potencial de ionização. Enquanto que a redução nada mais é que a inserção de elétrons no orbital LUMO, afinidade eletrônica. Além disso, pode ser medido o *bandgap* eletroquímico do material, calculando a diferença de energia entre o início dos processos de oxidação e redução.

PDBTH apresenta potencial de oxidação no *onset* a 1,07 V (vs. Ag/Ag⁺), enquanto que o potencial de redução no *onset* é igual a -0,82 V (vs. Ag/Ag⁺), conforme pode ser verificado na Figura 3.12. Tanto a oxidação, como a redução, apresentam dois picos, o primeiro pico na oxidação pode ser atribuído aos anéis de benzotiadiazol ligados aos de tiofeno e o segundo corresponde à oxidação das unidades de fluoreno²⁵. No entanto, no segundo ciclo de oxidação, apenas um

pico aparece, indicando que o processo de oxidação de PDBTH é irreversível ou quase-reversível.

Figura 3.12 - Voltamograma cíclico do PDBTH.

PDBT apresenta potencial de 0,94 e -0,43 V (vs. Ag/Ag⁺) para *onset* de oxidação e de redução (Figura 3.13), respectivamente. Novamente é verificado que a oxidação e a redução apresentam dois picos. Entretanto, no segundo ciclo, evidencia-se a irreversibilidade, tanto na oxidação, como na redução das unidades de BDT. Sendo que, este comportamento também é verificado no PDBH (Figura 3.14).

Figura 3.13 - Voltamograma cíclico do PDBT.

PDBH mostrou os valores de 1,16 e -0,5 V (vs. Ag/Ag⁺) para *onset* de oxidação e redução. Ao comparar os resultados de potencial de oxidação dos copolímeros, pode ser identificado que o aumento da quantidade de substituintes hexila, no anel tiofeno da cadeia polimérica, promove um aumento neste potencial. Ou seja, maior a dificuldade de gerar buracos (portadores de cargas) no copolímero.

Os níveis de energia dos HOMO e LUMO dos copolímeros foram determinados, a partir dos primeiros valores de potencial de oxidação e de redução nos voltamogramas, e os valores estão detalhados na Tabela 3.4.

Figura 3.14 - Voltamograma cíclico do PDBH.

Os materiais poliméricos sintetizados mostram baixos valores de HOMO, entre -5,7 e -5,9 eV. A razão para estes valores deve ser atribuída ao forte caráter elétron doador das unidades tiofeno, que apresentam enxofre, heteroátomos ricos em elétrons²⁶. Como pode ser verificado nos resultados, o nível HOMO sofre decréscimo à medida que são substituídos anéis tiofeno por 3-hexiltiofeno.

Tabela 3.4 - Potencial de ionização (IP) e afinidade eletrônica (EA) e *bandgap* dos filmes de PDBTH, PDBT e PDBH determinados por voltametria cíclica

Material	E_{ox}^{onset} vs. Ag/Ag ⁺ (V)	IP/HOMO (eV)	E_{red}^{onset} vs. Ag/Ag ⁺ (V)	EA/LUMO (eV)	E_g^{EQ} (eV)	E_g^{opt} (eV)
PDBTH	1,07	-5,77	-0,82	-3,88	1,89	1,84
PDBT	0,94	-5,64	-0,43	-4,27	1,37	1,81
PDBH	1,16	-5,86	-0,5	-4,20	1,66	1,95

Os resultados para o nível LUMO são -3,88; -4,27 e -4,20 eV para PDBTH, PDBT e PDBH, respectivamente. Comparando estes valores com o nível LUMO de -4,3 eV do PCBM ([6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster)²⁷, que é um

material muito utilizado em dispositivos fotovoltaicos poliméricos como receptor de elétrons, o PDBT e PDBH possuem nível LUMO considerado baixo, que é característico de material aceptor de elétrons.

O *bandgap* eletroquímico do PDBTH está muito próximo ao *bandgap* óptico, diferença de 0,05 eV. Porém, os outros dois copolímeros apresentaram resultados de E_g^{EQ} inferiores ao E_g^{opt} , como pode ser verificado na Tabela 3.4. Mas cabe ressaltar que, estas medidas envolvem processos fisicamente diferentes e as medidas eletroquímicas podem envolver fatores reacionais e cinéticos, que podem influenciar significativamente nos resultados obtidos¹⁶.

Estes valores de energia HOMO e LUMO, ainda, sugerem que estes copolímeros apresentam caráter ambipolar, tanto doador como aceptor de elétrons, relatado anteriormente, para copolímeros similares²⁸.

A partir dos resultados dos níveis de energia dos orbitais moleculares obtidos por voltametria cíclica e dos dados da literatura²⁹ para os outros materiais constituintes dos PLEDs, foram construídos os diagramas de energia dos dispositivos emissores de luz montados neste trabalho, Figura 3.15.

Figura 3.15 - Diagrama de energia para o PLED com arquitetura: (a) ITO/PEDOT/PDBTH/Alq3/Al, (b) ITO/PEDOT/PDBT/Alq3/Al e (c) ITO/PEDOT/PDBH/Alq3/Al.

Todos os copolímeros possuem nível LUMO com energia inferior ao nível LUMO do Alq3 e o HOMO com energia inferior ao PEDOT. Desta forma, apenas o

nível HOMO deste copolímero e o nível LUMO do Alq3 contribuem para a tensão de limiar do LED, que corresponde à energia necessária para injetar os portadores de cargas na camada emissora.

3.3.3. Propriedades elétricas e ópticas dos PLEDs

Os dispositivos, contendo PDBT como camada emissora, apresentaram tensão de limiar 8,2 V e a luminância máxima atingida é de 0,27 cd/m^2 , quando polarizado a 16 V (Figura 3.16), sendo que acima desta tensão o dispositivo degrada.

Figura 3.16 - Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o PDBT.

O diodo emissor de luz polimérico, com camada ativa a base de PDBH, possui potencial de limiar correspondente a 8,9 V e atinge a luminância máxima de 0,32 cd/m^2 a 15 V, conforme pode ser observado na curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão (Figura 3.17).

O PLED, contendo PDBTH como camada ativa, mostra tensão de limiar igual a 8,4 V e a luminância máxima alcançou a 0,1 cd/m^2 a 16 V. Como pode ser

verificado na Figura 3.18, a intensidade da emissão de luz deste PLED é muito baixa, o que é coerente com os resultados de baixa luminância.

Esta baixa intensidade de emissão luminosa deve estar associado à baixa concentração de PDBTH na solução depositada no PLED que, provavelmente, impossibilitou a formação de um filme fino, deste copolímero, com boa qualidade. Cabe ressaltar que a baixa solubilidade do PDBTH, em clorofórmio, dificulta a montagem de PLEDs com soluções mais concentradas que 2 mg/mL.

Figura 3.17 - Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o PDBH.

A ordem da tensão de limiar dos PLEDs está de acordo com o esperado pelos resultados de voltametria, item 3.3.2, cuja sequência obedece à ordem: PDBT < PDBTH < PDBH.

Todos os dispositivos apresentaram baixa luminância, não alcançando 1 cd/m^2 , independente do copolímero. Este resultado pode ser justificado pelo baixo rendimento quântico dos copolímeros sintetizados, discutidos no item 2.4.4, atribuído ao caráter desativador de éxciton dos grupos tiofeno³⁰ nos copolímeros.

Entretanto, vale a pena ressaltar que a intensidade máxima de luminância do PDBT é inferior a do PDBH, o que corrobora os baixos valores relativos de

rendimento quântico observados para estes materiais. O PLED com PDBTH não pode ser comparado com os dispositivos dos outros copolímeros, devido à sua baixa emissão luminosa verificada.

Figura 3. 18 - Curva de densidade de corrente e luminância em função da tensão para o PDBTH.

Comparando as densidades de corrente detectadas nos PLEDs com os diferentes copolímeros, é evidente que o PLED com PDBH atinge valores mais elevados e o PLED contendo PDBT apresenta os menores valores de densidade de corrente. Este comportamento pode ser atribuído à maior condutividade dos filmes de PDBH, em relação àqueles de PDBTH e PDBT, conforme os resultados descritos na seção 3.3.1, que são de 36, 29 e 6 mS/cm para PDBH, PDBTH e PDBT, respectivamente.

O PLED contendo PDBH emite cor esverdeada a 10 V, conforme Figura 3.19. Emissão esta que pode ser atribuída à camada de Alq3^{31,32}. Este PLED emite laranja claro, a 14 V, e passa a emitir uma cor laranja, mais escura, na faixa de 15 a 16 V. Além disso, o mesmo apresentou elevada densidade de corrente, embora tenha apresentado a maior tensão de limiar dentre os dispositivos, este resultado parece indicar que em tensão de 10 V, a recombinação ocorre na

camada Alq3. Isto pode estar relacionado com a inferior mobilidade dos portadores de carga n (elétrons), em relação aos portadores p, na camada de PDBH. O aumento de tensão aplicada leva as cargas negativas para a camada ativa PDBH, mas a eficiência de injeção é reduzida e ocorre pouca emissão.

Figura 3.19 - Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 do LED com camada ativa de PDBH.

O PLED com a camada ativa de PDBT emite na região da cor laranja, entre 10 a 15 V, conforme Figura 3.20. Além disso, não apresentou emissão do Alq3 na faixa de tensões elétricas analisadas. Este resultado indica que as densidades de portadores de carga, p e n, são similares na faixa de tensão aplicada e o sistema D-A apresenta-se equilibrado.

Embora a qualidade do PLED com camada emissora de PDBTH tenha apresentado desempenho insatisfatório, foi possível medir as coordenadas de cromaticidade do mesmo (Figura 3.21). Este diodo emite cor verde em 11 V e cor laranja muito claro a 12 V. A emissão esverdeada é atribuída ao Alq3 e a cor alaranjada é do PDBTH, não foi possível extrair coordenadas de cromaticidade em outras tensões devido à baixa emissão deste dispositivo.

Figura 3.20 - Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 do LED com camada ativa de PDBT.

Comparando as curvas J-V em escala semi-logarítmica dos PLEDs, Figura 3.22, verifica-se que na região de alta densidade de corrente elétrica, relacionada com o efeito da resistência em série (R_s) no diodo, o PDBT apresenta maior limitação da corrente e o PDBH a menor. Uma reta tangente à densidade de corrente, nesta região, foi plotada nas curvas e, quanto menor a inclinação da mesma, maior a resistência em série do PLED³³.

Figura 3.21 - Coordenadas de cromaticidade CIE 1931 do LED com camada ativa de PDBTH.

As inclinações das retas tangentes indicam que as R_s dos diodos são coerentes com as resistividades dos copolímeros usados na camada ativa, sendo o menor valor para o PDBH, seguido por PDBTH e PDBT, o mais resistivo.

Figura 3.22 - Curva J-V em escala semi-logarítmica dos PLEDs.

3.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O principal objetivo da técnica MEV nos filmes poliméricos é a avaliação da sua uniformidade, uma vez que as propriedades elétricas dos filmes sofrem influência da morfologia.

A Figura 3.23 mostra a imagem da superfície do filme fino de PDBTH depositado sobre vidro, onde se verifica a presença de aglomerados em algumas regiões. Estes aglomerados apresentam tamanho superior a 10 μm e, provavelmente, devem ser formados pela agregação de cadeias poliméricas, devido à presença de grupos tiofeno não-substituído. Muito embora, as soluções tenham sido filtradas com filtros de 0,22 μm antes da deposição do filme.

Figura 3.23 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme fino de PDBTH.

O filme de PDBT, Figura 3.24, também apresenta aglomerados com formato esférico e diâmetros inferiores a 1 μm . Além disso, estas imperfeições do filme parecem estar distribuídas em toda a superfície do filme. Esta má qualidade do filme de PDBT, também, justifica os seus resultados de maior resistência de folha, em relação aos demais copolímeros sintetizados neste trabalho.

O filme de PDBH, Figura 3.25, apresenta pouca quantidade de aglomerados. O que confere melhor qualidade ao filme polimérico e justifica a menor resistência de folha deste copolímero frente aos filmes de PDBT e PBTH. Os aglomerados presentes apresentam formato esférico, com diâmetros que não ultrapassam 2 μm .

Figura 3.24 – Micrografias obtidas por MEV da superfície do filme fino de PDBT.

Figura 3.25 - Micrografias da superfície do filme fino de PDBH.

3.4. CONCLUSÕES

A substituição progressiva de unidades tiofeno por 3-hexiltiofeno no copolímero, contendo unidades de 9,9-dioctilfluoreno, 2,1,3-benzotiadiazol e tiofeno, leva a uma redução da resistência de folha dos filmes finos e aumento da

condutividade dos mesmos. Este comportamento das propriedades elétricas é um reflexo da maior homogeneidade dos filmes finos, uma vez que a redução do teor de anéis tiofeno não-substituído, na cadeia do copolímero, confere menor formação de aglomerados no filme.

Os resultados de VC indicam que os copolímeros são mais susceptíveis a redução do que a oxidação. Além disso, mostram que o processo de oxidação das unidades benzotiadiazol/tiofeno dos copolímeros é irreversível ou quase-reversível.

Os níveis energéticos dos orbitais HOMO e LUMO, determinados por voltametria cíclica, sugerem que os copolímeros PDBT e PDBH apresentam tanto caráter doador, como acceptor de elétrons, devido aos baixos valores de energia de ambos os orbitais moleculares.

Os dispositivos emissores de luz apresentaram curvas de corrente vs. tensão características de diodo. Sendo que, a densidade de corrente alcançada pelo dispositivo aumenta à medida que a condutividade do filme na camada ativa cresce.

A luminância alcançada pelos PLEDs é pequena, não chegando a 1 cd/m^2 . Além disso, estes dispositivos emitem cor laranja, relativa aos copolímeros (PDBH, PDBT e PDBTH), e emissão esverdeada, que corresponde à emissão da camada transportadora de elétrons de Alq3.

3.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, v. 347, 1990, p. 539- 541.

-
- ² Xie, L.; Yin, C.; Lai, W. Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, v. 37, 2012, p. 1192– 1264.
- ³ Kalyani, N. T.; Dhoble, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, 2012, p. 2696– 2723.
- ⁴ Monitor Zone. Display technology: OLED. Disponível em <<http://themonitorzone.com/display-technology-oled/>>. Acesso em: 15 Jun. 2015.
- ⁵ Zhang, Y.; Aziz, H. Enhanced stability in inverted simplified phosphorescent organic light-emitting devices and its origins. *Organic Electronics*, v. 22, 2015, p. 69–73.
- ⁶ Thejokalyani, N.; Dhoble, S. J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, 2014, p. 448–467.
- ⁷ Cavalcante, M. A.; Tavoraro, C. R. C.; Souza, D. F.; Muzinatti, J. Uma aula sobre o Efeito Fotoelétrico no desenvolvimento de competências e habilidade. *Física na Escola*, v. 3, n. 1, 2002, p. 24-29.
- ⁸ Aydin, M. E.; Yakuphanoglu, F.; Eom, J.; Hwang, D. Electrical characterization of Al/MEH-PPV/p-Si Schottky diode by current-voltage and capacitance-voltage methods. *Phys. B*, v. 387, 2007, p. 239-244.
- ⁹ Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics of semiconductor devices*. 3 ed. Editora John Wiley & Sons: New Jersey, 2007.

-
- ¹⁰ Neto, J. G. V. Um espectrômetro microcontrolado baseado em LED branco como fonte de radiação e mídia de CD como grade de difração. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- ¹¹ Santos, L. F.; Pereira, C. J. Composição de cores através da calibração radiométrica e fotométrica de LEDs: Teoria e experimento. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 35, n. 2, 2013, p. 2314-2318.
- ¹² Sheats, J. R.; Antoniadis, M.; Hueschen, M. et al. Organic electroluminescent devices. *Science*, v. 273, 1996, p. 884-888.
- ¹³ So, F.; Denis Kondakov, D. Degradation mechanisms in small-molecule and polymer organic light-emitting diodes. *Adv. Mater.*, v. 22, 2010, p. 3762–3777.
- ¹⁴ Schaer, M.; Nuesch, F.; Berner, D. et al. Water vapor and oxygen degradation mechanisms in organic light emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, v. 11, n. 2, 2001, p. 116-121.
- ¹⁵ SALVATIERRA, R. V. Filmes finos de polímeros conjugados e nanoestruturas de carbono obtidos em interfaces líquido-líquido: Síntese, caracterização e aplicação em dispositivos fotovoltaicos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ¹⁶ Correia, F. C.; Santos, T. C. F.; Garcia, J. R. et al. Synthesis and characterization of a new semiconductor oligomer having quinoline and fluorene units. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 26, n. 1, 2015, p. 84-91.
- ¹⁷ Santos, E. R.; Correia, F. C.; Hui, W. S. et al. Reator de UV-Ozônio com lâmpada a vapor de mercúrio a alta pressão modificada para tratamento superficial de óxidos transparentes condutivos utilizados em dispositivos

poliméricos eletroluminescentes. Química Nova (Impresso), v. 33, 2010, p. 1779-1783.

¹⁸ Guerra, E. V.; Sonnenberg, V.; Santos, G. et al. Spinner Utilizando Motor de Disco Rígido. Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo, v. 12, 2010, p. 150-150.

¹⁹ Bubnova, O.; Khan, Z. U.; Wang, H. et al. Semi-metallic polymers. Nature Materials, v. 13, 2014, p.190-194.

²⁰ Jonsson, S. K. M.; Birgersson, J.; Crispin, X. et al. The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly (3,4-ethylenedioxythiophene)polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films. Synth. Met., v. 139, 2003, p. 1-10.

²¹ McNeill, C. R.; Abrusci, A.; Zaumseil, J. et al. Dual electron donor/electron acceptor character of a conjugated polymer in efficient photovoltaic diodes. Appl. Phys. Lett., v. 90, 2007, 193506.

²² Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. Journal of Physical Chemistry C, v. 113, 2009, p. 17958–17966.

²³ LAQUAI, F.; WEGNER, G.; BASSLER, H. What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? Phil. Trans. R. Soc. A, v. 365, 2007, p. 1473–1487.

²⁴ Bassler, H.;Kohler, A. Charge Transport in Organic Semiconductors. Top Curr. Chem., v. 312, 2012, p. 1–66.

²⁵ Hou, Q.; Xu, Y.; Yang, W. et al. Novel red-emitting fluorene-based copolymers. J. Mater. Chem., v. 12, 2002, p. 2887–2892.

-
- ²⁶ Raj, M. R.; Anandan, S.; Solomon, R. V. et al. Conjugated polymer based on oligobenzo[c]thiophene with low-lying HOMO energy level as potential donor for bulk heterojunction solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 262, 2013, p. 34– 44.
- ²⁷ Chen, H. Y.; Hou, J.; Zhang, S. et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nature Photonics*, v. 3, 2009, p. 649-653.
- ²⁸ McNeill, C. R.; Halls, J. J. M.; Wilson, R. et al. Efficient polythiophene/polyfluorene copolymer bulk heterojunction photovoltaic devices: device physics and annealing effects. *Adv. Funct. Mater.*, v. 18, 2008, p. 2309–2321.
- ²⁹ Mu, H.; Li, W.; Jones, R. et al. A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq3/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode. *Journal of Luminescence*, v. 126, 2007, p. 225–229.
- ³⁰ Nowacki, B. F. Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de copolímeros contendo unidades fluoreno, fenileno e tiofeno. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.*
- ³¹ Fukushima, T.; Kaji, H. Green- and blue-emitting tris(8-hydroxyquinoline) aluminum(III) (Alq3) crystalline polymorphs: Preparation and application to organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, v. 13, 2012, p. 2985–2990.
- ³² Emerson Roberto Santos, E. R.; Wang, S. H.; Correia, F. C. Influência de diferentes solventes utilizados na deposição de filme de poli(9-vinilcarbazol) em dispositivos OLEDs. *Quim. Nova*, v. 37, n. 1, 2014, p. 1-5.

³³ Coêlho, I. J. S.; Silva, J. N. A methodology for performance evaluation of LEDs based on small signal analysis. J. Microw. Optoelectron. Electromagn. Appl., v. 12, n. 2, 2013, p. 580-593.

CAPÍTULO IV

CÉLULAS SOLARES POLIMÉRICAS

Neste capítulo é apresentado o estado da arte das células poliméricas fotovoltaicas ou células solares poliméricas (PSCs). Este capítulo ainda contempla detalhamento dos métodos adotados, apresentação e discussão dos resultados das propriedades ópticas dos filmes dos polímeros com [6,6]-fenil-C₆₁-ácido butírico-metil éster (PCBM), que é usado como material receptor de elétrons em PSCs. Além disso, as características elétricas das células solares confeccionadas são analisadas.

4.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1. Células poliméricas fotovoltaicas (PSCs)

PSCs são dispositivos capazes de gerar corrente elétrica quando iluminadas por uma fonte de radiação eletromagnética, sendo o Sol a fonte renovável de energia luminosa de interesse. A Figura 4.1 apresenta alguns exemplos destes dispositivos.

Figura 4.1 - Alguns exemplos de células fotovoltaicas poliméricas¹.

Os polímeros semicondutores têm sido apontados nos últimos anos como a nova tendência global de tecnologia fotovoltaica, principalmente, devido à

possibilidade de redução de custos e de impactos ambientais que estes materiais podem propiciar a este tipo de tecnologia. Contudo, a baixa eficiência de conversão de energia tem sido o maior obstáculo do uso destes materiais em tais aplicações².

Para melhorar a sua eficiência de PSCs, o polímero conjugado usado na camada fotoativa deve apresentar algumas propriedades importantes^{3,4}:

- Pequeno *bandgap* e larga faixa de absorção do espectro eletromagnético;
- Baixa energia do nível HOMO;
- Elevada massa molar para aumentar a corrente elétrica fotogerada;
- Mobilidade elevada dos portadores de carga para evitar perda de corrente elétrica fotogerada;
- Boa solubilidade e adequada compatibilidade com derivados de fulereno, visando obter filmes finos de alta qualidade por processos via solução.

4.1.2. Espectro solar como fonte de energia

O Sol é uma fonte estável de energia renovável com irradiância equivalente a 1366 W/m^2 na superfície da atmosfera terrestre, chegando a fornecer a Terra cerca de 5×10^{20} Joules a cada hora⁵.

Ao atravessar a atmosfera terrestre, parte dessa energia é perdida devido à absorção e espalhamento em regiões específicas do espectro solar, dependendo da espessura da massa de ar atravessada e das condições atmosféricas. Estas perdas representam 28 %, chegando à superfície da Terra aproximadamente 1000 W/m^2 .

Desta forma, o parâmetro de massa de ar ou *air mass* (AM) foi estabelecido para medir a razão entre o caminho percorrido pela luz solar na atmosfera (L) e o comprimento do caminho zênite (L_0), conforme Figura 4.2.

Figura 4.2 - Ilustração da definição de massa de ar (AM)⁶.

A massa de ar AM é seguida por um número que pode ser determinado por⁷:

$$AM = \frac{L}{L_0} \approx \frac{1}{\cos z} \quad (4.1)$$

Na Equação (4.1), z é o ângulo zênite em graus.

No espaço, fora da atmosfera, o espectro é AM 0 e o espectro AM 1.5 referem-se à irradiância do Sol a cerca de 45° acima do horizonte, sendo tomado como padrão para medidas de eficiência de células solares⁸.

4.1.3. Princípio de funcionamento

O processo de conversão da radiação eletromagnética em eletricidade está ilustrado esquematicamente na Figura 4.3. Basicamente todo o processo pode ser resumido nas seguintes etapas⁹:

- I. A radiação é absorvida pelo material doador de elétrons e éxcitons são criados;
- II. Os éxcitons difundem para a interface doador-aceptor e são dissociados em portadores de cargas livres (elétrons e buracos);
- III. As cargas difundem para os seus respectivos elétrodos devido à tensão elétrica aplicada. Os elétrons migram para o cátodo através do

material aceptor de elétrons e os buracos para o ânodo via fase doadora;

- IV. As camadas interfaciais garantem a extração de forma unipolar dos portadores de cargas, que são fotogerados na camada ativa e difundem para os eletrodos.

Figura 4.3 - Princípio básico de funcionamento de células solares poliméricas. A absorção de fótons leva à formação de éxcitons que são separados em elétrons e buracos na interface, entre o doador e o aceptor de elétrons. Os portadores de carga migram para os eletrodos, devido ao potencial elétrico aplicado no dispositivo¹⁰.

As camadas interfaciais, localizadas entre a camada fotoativa e os eletrodos, são extremamente importantes para a eficiência e estabilidade dos dispositivos fotovoltaicos poliméricos. Algumas de suas funções são: ajuste dos níveis energéticos entre a camada ativa e os eletrodos, formar um contato seletivo para os transportadores de um único tipo de carga (transporte unipolar) e reduzir reações entre o polímero fotoativo e os eletrodos¹¹.

4.1.4. Arquitetura das células fotovoltaicas poliméricas

Em células solares poliméricas, a dissociação dos éxcitons ocorre na interface entre o polímero, que é doador de elétrons, e o material aceptor de

elétrons. É importante que o material acceptor apresente elevada eletroafinidade, enquanto que o doador deve apresentar baixo potencial de ionização, para que a separação dos portadores de cargas dos éxcitons seja facilitada.

Os materiais mais utilizados como aceptores de elétrons em PSCs são os fulerenos e seus derivados, apresentados na Figura 4.4. Estes derivados são fulerenos funcionalizados com maior solubilidade e maior compatibilidade com os polímeros conjugados do que o fulereno não funcionalizado¹².

Figura 4.4 - Estrutura química de alguns aceptores de elétrons comumente usados em PSCs: (a) fulereno-C₆₀, (b) PC₆₀BM e (c) PC₇₁BM¹³.

Diferentes arquiteturas (bicamada e heterojunção) são possíveis soluções para a construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos mais eficientes. Outros conceitos em arquiteturas surgiram nos últimos anos e fogem do escopo deste trabalho, mas podem ser verificadas na revisão de Li et al.¹⁴.

Os dispositivos do tipo bicamada são baseados no conceito de interfaces doadoras (D) e aceptoras (A) de elétrons, assemelhando-se a uma junção p-n em células solares inorgânicas, formando um dispositivo “bicamada”, conforme ilustrado na Figura 4.5. A vantagem desta arquitetura está na presença de uma área interfacial D-A contínua, na qual as cargas poderão ser separadas, evitando que ocorra a recombinação dos portadores de cargas.

Figura 4.5 - Representação das arquiteturas de PSCs bicamada (a) e heterojunção (b)¹⁵.

Em contrapartida, a estrutura de heterojunção é construída pela mistura dos materiais doador e aceitador de elétrons. Desta maneira, a interface D-A fica distribuída em todo o volume da camada fotoativa, proporcionando elevada dissociação de éxcitons fotogerados. Isto se deve ao aumento substancial da área interfacial formada pelas fases doadora e aceptora de elétrons, em relação à arquitetura bicamada.

Ambas as arquiteturas usam dois eletrodos com diferentes funções de trabalho. Geralmente, o óxido de índio e estanho (ITO) é empregado como o eletrodo transparente (ânodo). O cátodo é feito por uma fina camada de um metal com um valor baixo de função trabalho, depositado sobre a camada ativa por evaporação em alto vácuo.

Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) é a camada geralmente depositada sobre o eletrodo de ITO, melhorando a interface entre o ITO e a camada ativa e, assim, contribuindo para um melhor desempenho do dispositivo¹⁶.

4.1.5. Caracterização das células fotovoltaicas

A eficiência de conversão de uma célula solar (η), que por definição é a potência máxima produzida pela mesma ($P_{\max}$) dividida pela potência da luz incidente (P_{in}), é calculada pela equação¹⁷:

$$\eta = \frac{V_{\max} J_{\max}}{I_{\text{in}}} \quad (4.2)$$

Onde, I_{in} é a irradiância incidente na célula solar em W/m^2 , $V_{\max}$ é o valor da tensão e $J_{\max}$ é a densidade de corrente, ambas, no ponto onde a potência do dispositivo fotovoltaico é máxima (estes parâmetros estão ilustrados na Figura 4.6).

Outra forma de calcular η é através da equação:

$$\eta = \frac{FF V_{\text{oc}} J_{\text{sc}}}{I_{\text{in}}} \quad (4.3)$$

Sendo que, V_{oc} é a tensão de circuito aberto (tensão V no dispositivo quando a densidade de corrente é nula), J_{sc} a densidade de corrente de curto circuito (corrente fotogerada nos elétrodos, quando a tensão elétrica é igual a zero), FF o fator de preenchimento (área azul na Figura 4.6).

Figura 4.6 - Curva de corrente-tensão característica de célula polimérica fotovoltaica. Corrente de curto-circuito (J_{sc}), a tensão de circuito aberto (V_{oc}), o fator de preenchimento (FF), a tensão $V_{\max}$ e a densidade de corrente $J_{\max}$ estão ilustrados¹⁸.

A potência máxima fotogerada, P_{max} , é o ponto da curva $J \times V$ em que o produto entre a tensão e a corrente (potência elétrica) apresenta o valor máximo, correspondendo ao ponto de operação da célula onde há maior eficiência.

O fator de preenchimento FF é a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica, corresponde ao quociente entre a energia máxima extraída e a máxima energia teórica que poderia ser produzida pelo dispositivo:

$$FF = \frac{V_{max} J_{max}}{V_{OC} J_{SC}} \quad (4.4)$$

J_{SC} é a densidade de corrente no dispositivo, quando a diferença de potencial aplicada no mesmo é nula, e é diretamente interligada com a eficiência de absorção da luz, geração e dissociação de éxcitons, transporte de carga e coleção das cargas nos eletrodos.

V_{OC} é a tensão produzida, quando a corrente na célula é igual a zero, e está relacionada com a diferença entre a energia do nível HOMO do polímero doador e do nível LUMO do material receptor de elétrons. A tensão de circuito aberto para uma PSC, baseada em derivados de fulerenos como materiais receptores de elétrons, pode ser estimada pela equação¹⁹:

$$V_{OC} = \frac{1}{e} (|E_{HOMO}^{Doador}| - |E_{LUMO}^{PCBM}|) - 0,3 \quad (4.5)$$

Sendo que nesta equação, e é a carga elementar do elétron, -4,3 eV é o nível energético do orbital LUMO para derivados de fulereno funcionalizados, como o PCBM, e o valor de 0,3 V na equação é um fator empírico.

4.1.6. Desafios e limitações de PSCs

4.1.6.1. Eficiência de conversão

Dispositivos fotovoltaicos poliméricos são menos eficientes que dispositivos inorgânicos, isto ocorre porque semicondutores inorgânicos possuem *bandgap* mais baixo que polímeros.

Outro fator importante, que explica a maior eficiência de dispositivos inorgânicos, é que estes últimos necessitam de pouca energia para dissociar os éxcitons. Energia esta que pode ser facilmente alcançada com a temperatura ambiente, ao contrário de semicondutores poliméricos, onde esta energia pode ser superior a 0,5 eV²⁰.

Além disso, a maioria das PSCs apresentam eficiência abaixo do máximo teórico, o que é explicado por algumas de suas características específicas²¹, tais como:

- Desalinhamento do nível de energia na interface doador/aceptor de elétrons;
- Absorção pouco ampla do espectro eletromagnético;
- Pequenas distâncias de difusão do éxciton; e
- Baixa mobilidade dos portadores de cargas.

4.1.6.2. Morfologia em PSCs

Os parâmetros que determinam a eficiência de uma célula solar (J_{sc} , V_{oc} e FF) são fortemente dependentes da geração e transporte de cargas na camada ativa e estas, por sua vez, são totalmente dependentes do comportamento das fases doadoras e aceitadoras que se encontram misturadas na camada ativa²².

O controle morfológico com precisão é um dos principais desafios para o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos eficientes. Dentre os fatores da morfologia da camada ativa, que limitam a eficiência destes dispositivos, destacam-se^{23,24}.

- Os materiais doador e aceptor de elétrons devem se agregar em fases distintas, com domínios que apresentem a maior área interfacial possível, para aumentar a dissociação de éxcitons;
- Os domínios das fases devem estar em nanoescala, com um tamanho médio comparável à distância de difusão do éxciton, que é de aproximadamente 10 nm. Se o tamanho dos domínios forem maiores do que este comprimento de difusão, os éxcitons não chegarão a uma interface dentro do seu tempo de vida;
- Por outro lado, se o domínio das fases for menor que 10 nm, a área interfacial será muito elevada, entretanto devido à forte interação colombiana ocorrerão processos de recombinação de cargas;
- Os dois materiais devem ser interdispersos, para evitar a formação de domínios doadores ou aceptores isolados, nos quais as cargas possam ficar aprisionadas. Além disso, devem formar uma passagem contínua para os elétrodos e, assim, assegurar o transporte das cargas de forma efetiva, conforme mostrado na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Diferentes morfologias das fases doadora e aceitadora de elétrons na camada ativa de PSCs. Na esquerda uma morfologia percolada com caminho contínuo das fases até os eletrodos. À direita, uma morfologia percolada, porém com fase isolada sem que haja um caminho contínuo para os buracos (h) para o eletrodo²⁵.

4.1.6.3. Estabilidade e degradação

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos apresentam tempo de vida inferiores a alguns dias, quando operam sem encapsulamento. O mecanismo da degradação envolve a reação dos materiais orgânicos e metais usados como eletrodos com o oxigênio e água, conforme Figura 4.8. Estas espécies difundem de ambos os eletrodos ou pelas laterais do dispositivo, encurtando o tempo de vida das células baseadas em materiais orgânicos²⁶.

Figura 4.8 - Representação gráfica de processos que levam a degradação de células solares poliméricas²⁷.

Outra forma de degradação é causada pela mudança da interface dos dispositivos, o índio pode difundir-se na camada ativa da PSC e o oxigênio danifica o eletrodo de Al²⁸. Além disso, a resistência elétrica do eletrodo, à base de ITO, pode ser aumentada pela presença da camada de PEDOT:PSS, que absorve umidade da atmosfera²⁹.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta fase da pesquisa estão descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Lista de materiais utilizados na confecção dos filmes finos de PCBM com copolímeros.

Material	Sigla	Fornecedor
Clorofórmio (grau espectrométrico)	-	Tedia
Lâminas de vidro para microscópio (lapidadas)	-	Precision Glass Line
(6, 6)-fenil-C61-ácido butírico-metil éster (>99 %)	PCBM	Aldrich

4.2.2. Métodos

Neste trabalho foi adotada a arquitetura bicamada (Figura 4.9) e uma mista (Figura 4.10) para a construção das PSCs. Basicamente, a arquitetura mista é uma combinação entre uma bicamada e a heterojunção.

Figura 4.9 - Arquitetura bicamada das PSCs adotada neste trabalho.

Figura 4.10 - Arquitetura mista das PSCs adotada neste trabalho.

4.2.2.1. Medidas elétricas de filmes finos de copolímero com PCBM

Os filmes finos baseados nos copolímeros e PCBM foram preparados por meio da deposição das soluções poliméricas em lâminas de vidro (1,5 cm x 1,5 cm) por *spin coating* (espalhamento rotativo), o equipamento usado foi o *spinner* da Swin 4" Table Top Economic Coater, modelo EC4 SYN 3S102-0902. As lâminas de vidro foram limpas em acetona e banho ultrassônico por 20 minutos.

As suspensões de copolímero:PCBM foram preparadas com clorofórmio (grau espectrométrico) em diferentes proporções de PCBM, obedecendo à concentração máxima de solutos mencionada na Tabela 4.2.

As condições de deposição e de medição de espessuras foram as mesmas descritas no item 3.2.2.1. As medidas de resistência de folha e condutividade dos filmes foram realizadas duas vezes e os resultados apresentados são referentes à média aritmética das medições. O equipamento utilizado foi da Swin, modelo Hall 880.

Tabela 4.2 - Concentração das soluções e medida das espessuras dos filmes finos (copolímero com PCBM) depositados em lâminas de vidro.

Material (1:1 m/m)	Concentração da suspensão (mg/mL)	Espessura do filme (nm)
PDBTH:PCBM	4	65 ± 5
PDBT:PCBM	5	34 ± 9
PDBH:PCBM	8	52 ± 7

4.2.2.2. Espectroscopia de absorção no UV-Vis dos filmes finos de copolímero com PCBM

A transmitância dos filmes finos depositados sobre vidro, obtidos conforme item 4.2.2.1, foi coletada no espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-Vis) da Varian, modelo Cary 50 Conc. A faixa analisada do espectro eletromagnético correspondeu a 350 a 800 nm.

4.2.2.3. Montagem das PSCs

A montagem da PSCs é semelhante ao procedimento detalhado no item 3.2.2.3. Porém, foram usadas as concentrações de 4 mg/mL (PDBH) e 3 mg/mL (PDBT e PDBTH) para a deposição da camada fotoativa. A concentração das suspensões (copolímero:PCBM) foi de 4 mg/mL, sendo a proporção de copolímero e PCBM igual a 1:1 m/m.

Todas as soluções e suspensões foram submetidas a banho ultrassônico por 90 minutos e filtradas através de filtro de PVDF (porosidade de 0,22 μm). A deposição por *spin coating* foi realizada com 250 mL de solução por lâmina e velocidade de 2655 rpm por 35 segundos. Após decapagem do filme, a secagem desta camada foi realizada em estufa a vácuo, a 50 °C por 30 minutos.

A espessura final dos filmes finos ficou entre 50 a 70 nm. A camada de PCBM foi obtida pela termoevaporação de 10 mg deste material (dentro da evaporadora térmica), a espessura final deste filme foi de 10 ± 2 nm.

A área ativa das PSCs montadas é de 9 mm². Após a metalização, os dispositivos são encapsulados com lâminas de vidro (15 mm x 15 mm) e fita adesiva dupla-face, processo este realizado no interior de uma *glove-box*.

4.2.2.4. Caracterização elétrica das PSCs

A curva de densidade de corrente *versus* tensão elétrica (J–V) das PSCs foi determinada sob iluminação do simulador solar da Solar Light, modelo XPS-300TM (espectro AM 1.5G - ASTM G173-03, 1000 W/m², 25 °C). Os dados de corrente elétrica foram coletados usando a fonte de tensão da Keithley (modelo 2400), conectada a um computador e com o auxílio do programa LabTracer 2.0 (taxa de polarização de 1 V/ms).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Propriedades fotofísicas dos filmes finos

A espectroscopia de fluorescência dos filmes copolímero:PCBM é necessária para verificar se o sistema é compatível para aplicação em célula solar. Uma vez que os fótons absorvidos pelo copolímero devem ser convertidos em

portadores de cargas, que precisam ser separados entre as fases (copolímero e PCBM) no filme, isto é, não deve ocorrer decaimento radioativo na fase polimérica.

Os espectros de fluorescência dos copolímeros, Figura 4.11 a 4.13, mostram que em todas as composições investigadas (0, 33, 50, 67, 75 e 80 % em massa) ocorre uma transferência total de energia entre os copolímeros e o PCBM.

Figura 4.11 - Espectro de fluorescência dos filmes de PDBTH com PCBM em diferentes composições (λ_{exc} = 390 nm).

Figura 4.12 - Espectro de fluorescência dos filmes de PDBT com PCBM em diferentes composições (λ_{exc} = 415 nm).

A emissão em 705 nm dos filmes de PDBTH e PDBT é extinta, quando o filme passa a apresentar 33 % em massa de PCBM, conforme Figura 4.11 e 4.12, respectivamente. Já a emissão em 670 nm do filme de PDBH, Figura 4.13, é anulada a partir de uma concentração de 33 % em massa de PCBM.

Os espectros de fluorescências dos filmes compósitos (i. e., copolímero com PCBM) apresentam harmônico, sobretudo, da radiação usada na excitação. Além disso, sugerem uma ótima transferência de energia independente da quantidade de PCBM no filme.

Figura 4.13 - Espectro de fluorescência dos filmes de PDBH com PCBM em diferentes composições ($\lambda_{exc} = 370$ nm).

Foram analisados os espectros de transmitância de todos os filmes para avaliar a possível formação de aglomerados nos mesmos. O espectro no UV-Vis do PDBTH, Figura 4.14, mostra dois máximos de absorção, referentes às unidades DOF (391 nm) e BDT (522 nm) até 33 % em massa de PCBM. Acima desta composição, estes máximos de absorção são atenuados significativamente e, em 80 % (massa) de PCBM não é possível identificá-los.

Figura 4.14 – Espectro de transmitância dos filmes de PDBTH com PCBM em diferentes composições.

O espectro de transmitância do PDBT, Figura 4.15, e PDBH, Figura 4.16, apresentam comportamento semelhante ao verificado no espectro do PDBTH. Entretanto, os máximos de absorção das unidades DOF e BDT não são mais identificados, quando a composição dos filmes alcança 75 % em massa de PCBM.

Figura 4.15 - Espectro de transmitância dos filmes de PDBT com PCBM em diferentes composições.

Figura 4.16 - Espectro de transmitância dos filmes de PDBH com PCBM em diferentes composições.

A transmitância média dos filmes, na faixa do espectro visível, foi calculada (média aritmética) e os resultados obtidos estão apresentados no gráfico da Figura 4.17.

Figura 4.17 - Transmitância média dos filmes de PDBTH, PDBT e PDBH com PCBM em diferentes composições.

A transmitância média do PDBTH é de 90 % e no PDBT corresponde a 88 %, ou seja, a transparência dos filmes destes materiais é muito semelhante. PDBH apresenta transmitância média de 78 %. Esta transmitância inferior do PDBH, em relação aos demais copolímeros, não pode ser justificada pela espessura dos filmes,

isto porque as espessuras dos filmes de PDBTH e PDBH estão na mesma faixa de 50 nm.

O filme de PCBM apresenta transmitância média de 69 %, valor muito inferior a dos copolímeros, mas esperado pela espessura superior que é de 336 ± 22 nm.

Os filmes de PDBH são avermelhados (Figura 4.18), mas ficam pretos à medida que o teor de PCBM aumenta no filme. O filme de PCBM mostra cor preta com elevado brilho. PDBTH e PDBT formam filmes pretos sem PCBM e não é verificada mudança significativa nas suas cores, independente da quantidade de PCBM nos seus respectivos filmes. A foto dos filmes, Figura 4.18, ainda mostra que não há formação de aglomerados visíveis nos mesmos.

Figura 4.18 - Imagem dos filmes finos dos copolímeros com PCBM depositados sobre vidro.

4.3.2. Propriedades elétricas dos filmes finos de copolímero:PCBM

O filme, de PCBM puro, apresenta resistência de folha superior a dos copolímeros, alcançado o valor de $19 \text{ M}\Omega/\square$, Figura 4.19. A resistência de folha do PDBTH com PCBM mostra menor resultado, $5 \text{ M}\Omega/\square$, com 80 % em massa deste

fulereno, que é um valor inferior ao filme de PDBTH puro. Com 67 e 50 % (em massa) de PCBM, a resistência de folha dos filmes alcança 22 MΩ/□.

Figura 4.19 - Resistência de folha dos filmes finos de PDBTH com PCBM.

O filme de PDBT puro apresenta resistência de folha superior ao PCBM, cerca de 16 MΩ/□ a mais, como pode ser verificado na Figura 4.20. O filme compósito de PDBT:PCBM, que apresenta menor resistência de folha (aproximadamente 12 MΩ/□), é aquele com 67 % (em massa) de fulereno.

Filmes de PDBT, contendo 20 e 67 % m/m fulereno, apresentam resistências de folha iguais a 13 e 16 MΩ/□, nesta ordem, que são os menores valores para os filmes deste copolímero.

Figura 4.20 - Resistência de folha dos filmes finos de PDBT com PCBM.

PDBH forma o filme com a menor resistividade dentre os copolímeros sintetizados, não superando 6 MΩ/□, de acordo com a Figura 4.21. A resistência do

filme deste copolímero aumenta sempre que é acrescentado PCBM, atingindo o máximo valor de $32 \text{ M}\Omega/\square$, quando a composição do filme apresenta 50 % m/m de PCBM, e que corresponde a um acréscimo de 540 % na resistência em folha do filme de PDBH.

Figura 4.21 - Resistência de folha dos filmes finos de PDBH com PCBM.

A condutividade dos filmes contendo PDBTH, Figura 4.22, mostram que o melhor resultado, para esta grandeza elétrica, é alcançado quando o filme atinge 80 % em massa de PBCM, alcançando o valor de 48 mS/cm . Em contraste, a menor condutividade no filme, deste copolímero, ocorre em uma concentração de 67 % m/m de fulereno (12 mS/cm).

Figura 4.22 - Condutividade dos filmes finos de PDBTH com PCBM.

O filme compósito baseado em PDBT com PCBM, contendo 67 % m/m PCBM (Figura 4.23), mostra a melhor condutividade elétrica em relação, 27 mS/cm .

Fica nítido nos resultados que, há um sinergismo nos filmes PDBT:PCBM, uma vez que a condutividade dos compósitos são superiores aos seus materiais constituintes puros. Isto pode estar associado a uma melhora na qualidade dos filmes compósitos de PDBT:PCBM, em relação ao filme destes materiais puros.

Figura 4.23 - Condutividade dos filmes finos de PDBT com PCBM.

Os filmes de PDBH com PCBM, Figura 4.24, mostram uma condutividade inferior ao do copolímero puro. A maior condutividade nos filmes contendo fulereno e PDBH é de 26 mS/cm, cuja composição corresponde a 67 % m/m de PCBM. Curiosamente, estes valores de condutividade e de concentração de fulereno são idênticos aos verificados no filme de PDBT:PCBM.

Figura 4.24 - Condutividade dos filmes finos de PDBH com PCBM.

4.3.3. Diagrama de energia das células fotovoltaicas

Foram construídos os diagramas de energia das células fotovoltaicas, montadas neste trabalho. Para tanto, foram utilizados os valores de energia dos orbitais moleculares, obtidos por voltametria cíclica, item 3.3.2, e os dados dos outros materiais, presentes nas diferentes camadas das PSCs e relatados na literatura referentes aos outros materiais³⁰.

O diagrama de energia para uma PSC, contendo PDBTH como material doador de elétrons, Figura 4.25a, indica uma diferença de 1,47 eV entre a energia de HOMO deste copolímero e o nível energético LUMO da camada receptora de elétrons (PCBM). Este valor é extremamente importante para o desempenho de PSCs, uma vez que V_{oc} (tensão de circuito aberto) está diretamente correlacionado com a diferença entre os níveis energéticos HOMO, do doador, e LUMO, do aceitador de elétrons³¹. Sendo que, quanto maior a tensão de circuito aberto do dispositivo fotovoltaico, maior a sua eficiência.

Figura 4.25 - Diagrama de energia para PSC com arquitetura: (a) ITO/PEDOT/PDBTH/PCBM/Al, (b) ITO/PEDOT/PDBT/PCBM/Al e (c) ITO/PEDOT/PDBH/PCBM/Al.

A diferença entre a energia do HOMO, do PDBT, e o nível energético LUMO, do PCBM, é de 1,34 eV, conforme o diagrama mostrado na Figura 4.25b. Este valor é inferior ao verificado no diagrama do PDBTH, o que é indesejável para a eficiência

de uma PSCs contendo PDBT como material doador de elétrons. Isto porque a tensão de circuito aberto (V_{oc}) é proporcional a esta diferença e, quanto maior V_{oc} , maior é a eficiência da célula fotovoltaica.

Em contrapartida, PDBH apresenta nível energético HOMO igual a -5,86 eV e o nível de energia LUMO, do PCBM, corresponde a -4,3 eV, fornecendo uma diferença igual a -1,56 eV entre estes orbitais moleculares (Figura 4.25c). Diante deste resultado, pode ser esperada uma tensão de circuito aberto maior para a célula fotovoltaica contendo PDBH, seguido por PDBTH e PDBT.

Em relação ao orbital LUMO dos copolímeros, é observado um nível energético muito semelhante ao PCBM (-4,3 eV) para os materiais PDBT e PDBH. Enquanto que, PDBTH possui um valor energético de -3,88 eV para este orbital molecular. Essa diferença mais pronunciada, para o PDBTH, pode favorecer uma melhor separação dos elétrons fotogerados na PDBTH para a fase do PCBM.

4.3.4. Propriedades fotovoltaicas das PSCs

As propriedades fotovoltaicas dos copolímeros PDBT, PDBH e PDBTH foram investigadas por meio da montagem de PSCs. Sendo que nestes dispositivos, estes copolímeros atuam como doador de elétrons e o PCBM como aceptor de elétrons.

A Figura 4.26 mostra as curvas J-V das PSCs com arquitetura bicamada (ITO/PEDOT:PSS/copolímero/PCBM/AI). Como pode ser observado nesta figura, a PSC com PDBT na camada ativa é a que apresenta curva com maior ruído.

A Tabela 4.3 resume os principais parâmetros fotovoltaicos das PSCs e a eficiência das mesmas. A célula fotovoltaica contendo PDBTH apresenta o maior valor de V_{oc} (171,30 mV) e a célula com PDBH apresenta o menor valor para este

parâmetro (11,89 mV). Entretanto, era esperado que a PSC com PDBH apresentasse o menor valor de V_{oc} , porque este copolímero possui o menor nível de energia do orbital HOMO; e V_{oc} é diretamente proporcional à diferença entre o nível energético HOMO do copolímero, doador de elétrons, e o nível energético LUMO do PCBM.

Figura 4.26 - Curvas J-V das PSCs (arquitetura bicamada) contendo PDBT, PDBH e PDBTH como camada fotoativa.

As PSCs bicamada contendo PDBTH e PDBT apresentam os menores valores de FF, sendo iguais a 26,29 % e 26,64 %, respectivamente, mas mostraram os maiores valores de J_{sc} . A célula fotovoltaica bicamada com PDBH possui o menor valor de J_{sc} , igual a $0,17 \mu A/cm^2$, e de P_{max} , que é igual a 0,05 nW.

Valores baixos de FF e J_{sc} , geralmente, estão associados com perda de corrente por recombinação e resistência em série elevada³². Além disso, J_{sc} é tão maior, quanto menor for o *bandgap* óptico da camada ativa, e FF é influenciado negativamente por uma morfologia rugosa do filme fotoativo³³. Diante destas observações, os resultados de fator de preenchimento e corrente de curto circuito são coerentes, uma vez que PDBTH e PDBT apresentam filmes com menor homogeneidade e menor *bandgap*.

Tabela 4.3 - Propriedades fotovoltaicas das PSCs (arquitetura bicamada) contendo PDBT, PDBH e PDBTH como camada fotoativa.

Material da camada ativa	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (mV)	P_{max} (nW)	FF (%)	Eficiência (10^{-5} %)
PDBTH	0,37	171,30	1,50	26,29	1,67
PDBT	0,51	95,70	1,17	26,64	1,30
PDBH	0,17	11,89	0,05	28,48	0,06

As curvas J-V das células poliméricas fotovoltaicas, com arquitetura mista (ITO/PEDOT:PSS/copolímero:PCBM/PCBM/Al), estão dispostas na Figura 4.27. Neste caso, a curva da PSC com PDBH, como camada ativa, é a que apresenta maior ruído.

Figura 4.27 – Curvas J-V das PSCs (arquitetura mista) contendo PDBT, PDBH e PDBTH como camada fotoativa.

Os parâmetros fotovoltaicos e a eficiência de conversão das PSCs, com arquitetura mista, estão detalhados na Tabela 4.4. Com esta arquitetura, a célula fotovoltaica, contendo PDBT na camada ativa, apresenta os melhores resultados de V_{oc} (333,5 mV), J_{sc} ($0,65 \mu A/cm^2$) e P_{max} (4,66 nW). Em contrapartida, a mesma possui o menor valor de FF, que é igual a 23,86 %. O melhor resultado de J_{sc} desta PSC mista pode ser creditado ao menor *bandgap* deste copolímero, em relação ao

PDBH e PDBTH, enquanto que o menor valor de FF deve estar relacionado com a tendência do PDBT em formar filmes finos com baixa qualidade.

Mesmo com em uma arquitetura mista, a PSC contendo PDBH apresenta o maior valor de FF, frente aos copolímeros PDBT e PDBTH. Sendo este resultado, provavelmente, um reflexo da melhor qualidade da superfície do filme do PDBH, como foi verificado nas imagens obtidas por MEV dos filmes. No entanto, a PSC deste copolímero, com arquitetura mista, apresentou os menores valores de J_{sc} ($0,16 \mu A/cm^2$), V_{oc} (61,8 mV), P_{max} (0,36 nW) e, conseqüentemente, menor eficiência de conversão (0,4 %).

Tabela 4.4 - Propriedades fotovoltaicas das PSCs (arquitetura mista) contendo PDBT, PDBH e PDBTH como camada fotoativa.

Material da camada ativa	J_{sc} ($\mu A/cm^2$)	V_{oc} (mV)	P_{max} (nW)	FF (%)	Eficiência (10^{-5} %)
PDBTH:PCBM (1:1)	0,37	144,10	1,28	26,60	1,42
PDBT:PCBM (1:1)	0,65	333,50	4,66	23,86	5,17
PDBH:PCBM (1:1)	0,16	61,80	0,36	40,17	0,40

A eficiência de conversão de todas as PSCs é muito pequena, estando na ordem de 10^{-5} %. Estes resultados de eficiência estão muito abaixo de valores relatados por McNeill e colaboradores³⁴ (1,65 %), nos quais os autores usaram PCBM e copolímeros com estrutura química semelhante aos copolímeros investigados neste trabalho, além da arquitetura ser do tipo heterojunção.

De acordo com Coutinho³⁵, a espessura do filme da camada ativa deve ser ajustada para melhor aproveitar do espectro eletromagnético solar. Em sua pesquisa, este autor trabalhou com o poli(3-tiofeno) e PCBM, como camada ativa em uma arquitetura heterojunção. A espessura desta camada foi variada de 200 a 390 nm, proporcionando eficiências de conversão entre 2,2 e 3,5 %.

Diante disto, é factível presumir que a espessura da camada ativa, usada nas células solares confeccionadas neste trabalho e com arquitetura mista, esteja abaixo da espessura adequada. Visto que, a espessura dos filmes fotoativos não ultrapassaram 100 nm. Além disso, em espessuras menores que 100 nm pode não haver a formação de fases contínuas, doadoras e receptoras de elétrons, para que os portadores de cargas sejam transportados efetivamente para os eletrodos.

Os baixos resultados de eficiência das células, com arquitetura bicamada, devem estar associados com problemas de continuidade do filme polimérico. Isto porque foram usadas soluções poliméricas com baixa concentração e rotação elevada para deposição do filme.

A falta de continuidade do filme de PCBM, também, pode ter contribuído para a baixa eficiência das PSCs bicamada. Uma vez que a espessura do mesmo ficou em 10 ± 2 nm, que é um valor inferior a espessura do filme de PCBM adotada por Grova³⁶, cujo valor foi de 30 nm. Este autor investigou o desempenho de copolímeros, contendo fluoreno e tiofeno como unidades de repetição, em PSCs bicamada e obtiveram eficiências superiores a 1 %.

4.4. CONCLUSÕES

A adição de PCBM nos filmes de PDBT melhora a condutividade e reduz a resistência de folha dos mesmos. Sendo que o efeito é contrário, quando este fulereno é adicionado nos filmes de PDBH. Em relação aos filmes de PDBTH, foi observado apenas aumento de condutividade e redução de resistência de folha em uma concentração de 80 % em massa de PCBM no filme.

A transmitância dos filmes dos copolímeros varia com a concentração de PCBM, mas a transmitância média não é inferior a 69 % para todos os filmes com as composições variando de 0 a 100 % em massa de PCBM.

A eficiência de conversão das PSCs bicamadas contendo PDBT, PDBTH e PDBH é muito pequena, estando na ordem de 10^{-5} %. A eficiência de conversão, das células fotovoltaicas, não sofreu aumento através de combinação da arquitetura bicamada com a heterojunção.

A presença de anéis tiofeno substituído na cadeia principal do copolímero fotoativo favorece o aumento do fator de preenchimento da PSC. Em contrapartida, o mesmo ocasiona redução da J_{sc} e P_{max} das PSCs.

4.5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ Galagan, Y.; Rubingh, J. J. M.; Andriessen, R. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 95, 2010, p. 1339–1343.

² Lee, J. Y.; Kim, S. H.; Song, I. S.; Moon, D. K. Efficient donor–acceptor type polymer semiconductors with well-balanced energy levels and enhanced open circuit voltage properties for use in organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, 2011, p. 16480–16487.

³ Kim, D. H.; Song, H. J.; Heo, S. W. Enhanced photocurrent generation by high molecular weight random copolymer consisting of benzothiadiazole and quinoxaline as donor materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 120, 2014, p. 94–101.

⁴ Zhou, E.; Hashimoto, K.; Tajima, K. Low band gap polymers for photovoltaic device with photocurrent response wavelengths over 1000 nm. *Polymer*, v. 54, 2013, p. 6501-6509.

-
- ⁵ Carvalho, E. F. A.; Calvete, M. J. F. Energia solar: Um passado, um presente... um futuro auspicioso. *Rev. Virtual Quim.*, v. 2, n. 3, 2010, p. 192-203.
- ⁶ Matsumoto, A. Desenvolvimento de células fotovoltaicas orgânicas e flexíveis. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- ⁷ Würfel, P. *The physics of solar cells*. Editora Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- ⁸ Dhanabalan, A.; van Duren, J. K. J.; van Hal, P. A. Synthesis and characterization of a low bandgap conjugated polymer for bulk heterojunction photovoltaic cells. *Adv. Funct. Mater.*, v. 11, n. 4, 2001, p. 255-262.
- ⁹ Cheng, Y. J.; Yang, S. H.; Hsu, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.*, v. 109, 2009, p. 5868–5923.
- ¹⁰ RWTH Aachen Physik. Organic Thin Films. Disponível em <<http://wwwo.physik.rwth-aachen.de/en/institutes/institute-ia/research/organic-thin-films/>>. Acesso em: 17 Jun. 2015.
- ¹¹ Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. Interface materials for organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, v. 20, 2010, p. 2499–2512.
- ¹² Geiser, A.; Fan, B.; Benmansour, H. et al. Poly(3-hexylthiophene)/C₆₀ heterojunction solar cells: Implication of morphology on performance and ambipolar charge collection. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.92, n. 4, 2008, p. 464-473.
- ¹³ Cassemiro, S. M. Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- ¹⁴ Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. Polymer solar cells. *Nature Photonics*, v. 6, 2012, p. 153–161.

-
- ¹⁵ Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. Block copolymer strategies for solar cell technology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 49, 2011, p. 1131–1156.
- ¹⁶ Yip, H. L.; Jen, A. K. Y. Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells. *Energy and Environmental Sciences*, v. 5, 2012, p. 5994–6011.
- ¹⁷ Bian, L.; Enwei Zhu, E.; Tang, J. et al. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, v. 37, 2012, p. 1292–1331.
- ¹⁸ Grossiord, N.; Kroon, J. M.; Andriessen, R.; Blom, P. W. M. Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. *Organic Electronics*, v. 13, 2012, p. 432–456.
- ¹⁹ Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M. et al. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – towards 10% energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, v. 18, 2006, p. 789–794.
- ²⁰ Bagher, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar Cells. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 3, n. 3, 2014, p. 53-58.
- ²¹ Kirchartz, T.; Taretto, K.; Rau, U. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, 2009, p. 17958–17966.
- ²² Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 16, 2006, p. 45–61.
- ²³ Massip, S.; Oberhumer, P. M.; Tu, G. et al. Influence of side chains on geminate and bimolecular recombination in organic solar cells. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, 2011, p. 25046–25055.

-
- ²⁴ Yassar, A.; Miozzo, L.; Gironda, R.; Horowitz, G. Rod–coil and all-conjugated block copolymers for photovoltaic applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, 2013, p. 791–844.
- ²⁵ Sommer, M.; Huettnner, S.; Thelakkat, M. Donor–acceptor block copolymers for photovoltaic applications. *J. Mater. Chem.*, v. 20, 2010, p. 10788–10797.
- ²⁶ Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y. Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 94, 2010, p. 114–127.
- ²⁷ Jørgensen, M.; Norrman, K.; Krebs, F. C. Stability/degradation of polymer solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 92, 2008, p. 686–714.
- ²⁸ Krebs, F. C.; Norrman, K. Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10000 h of testing, *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, v. 15, 2007, p. 697–712.
- ²⁹ Kawano, K.; Pacios, R.; Poplavskyy, D. et al. Degradation of organic solar cells due to air exposure, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 90, 2006, p. 3520–3530.
- ³⁰ Chen, H. Y.; Hou, J.; Zhang, S. et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency. *Nature Photonics*, v. 3, 2009, p. 649-653.
- ³¹ Raj, M. R.; Anandan, S.; Solomon, R. V. et. al. Conjugated polymer based on oligobenzo[c]thiophene with low-lying HOMO energy level as potential donor for bulk heterojunction solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 262, 2013, p. 34–44.
- ³² Shi, F.; Fang, G.; Liang, F. et al. Broad absorbing low-bandgap polythiophene derivatives incorporating separate and content-tunable benzothiadiazole and carbazole moieties for polymer solar cells. *European Polymer Journal*, v. 46, 2010, p. 1770-1777.

-
- ³³ Pei, J.; Wen, S.; Zhou, Y. et al. A low band gap donor–acceptor copolymer containing fluorene and benzothiadiazole units: synthesis and photovoltaic properties. *New J. Chem.*, v. 35, 2011, p. 385–393.
- ³⁴ McNeill, C. R.; Abrusci, A.; Zaumseil, J. et al. Dual electron donor/electron acceptor character of a conjugated polymer in efficient photovoltaic diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 90, 2007, 193506.
- ³⁵ Coutinho, D. S. Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- ³⁶ Grova, I. R. Correlações entre composição, propriedades fotofísicas e comportamento fotovoltaico de copolímeros fluoreno-tiofeno. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CAPÍTULO V

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

Deixa-se como sugestões para continuar esta linha de pesquisa e obter melhores resultados:

- Avaliar o efeito da espessura no desempenho dos PLEDs e PSCs;
- Avaliar outros solventes na preparação de células fotovoltaicas e diodos emissores de luz;
- Avaliar outras concentrações de anéis tiofeno substituído na cadeia principal do sistema polimérico, que é baseado em unidades de 9,9-dioctilfluoreno, 2,1,3-benzotiadiazol e tiofeno.
- Analisar o efeito de outros grupos substituintes no anel tiofeno;
- Investigar outras condições de montagem dos dispositivos PLEDs e PSCs, visando melhorar o desempenho dos mesmos.

5.2. TRABALHOS PUBLICADOS

Publicações aceitas e submetidas no período vigente do mestrado:

- ✓ D. J. Silva; H. T. Garcia; S. H. Wang; E. R. Santos; S. Yoshida, M. A. Bizzo. Determinação da curva de distribuição de tempo de residência de polímero em extrusora por meio de medidas de luminância. In: 13º Congresso

Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal - RN. Modelagem e simulação no processamento, 2015. AJVN. p. 1-5.

- ✓ E. R. Santos, C. M. Takahashi, S. Yoshida, D. J. da Silva, H. G. Takimoto, E. C. Burini, R. K. Onmor, S. H. Wang. Low cost spinner using fans for assembly of polymeric thin films used in P-OLED devices. Organic Electronics and Bioelectronics: From materials characterization to device development. In: XIIISBPMAT – XIV Encontro da Sociedade Brasileira para a Pesquisa de Materiais, 2015.
- ✓ E. R. Santos, J. I. B. de Moraes, V. Sonnenberg, R. K. Onmori, H. G. Takimoto, E. C. Burini, S. Yoshida, D. J. da Silva, W. S. Hui. Improvements in the processes steps for assembly of OLEDs devices. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Polímeros – Natal, RN – 18 a 22 de outubro de 2015. p. 1-5.
- ✓ Machado, C. A. P. F.; Oyama, Helena T.; Silva, D. J.; Cestari, I. A.; Wang, S. H. Avaliação dos parâmetros de controle na obtenção de fibras micrométricas de PLCL por eletrofiação. In: III Congresso Brasileiro de Reologia, 2015, Campinas. Resumos do III Congresso Brasileiro de Reologia. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Reologia, 2015. v. 1. p. 1-1.
- ✓ Silva, D. J.; Garcia, H. T.; Wang, S. H. Synthesis of poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole-co-hexylthienylene) with low-band gap for light-emitting and photovoltaic devices. In: XIV SLAP/XII CIP 2014, 2014, Porto de Galinhas. XIV SLAP/XII CIP 2014, 2014. v. A2KZ. p. 1-4.

5.3. TRABALHOS SUBMETIDOS

- ✓ Artigo contendo os resultados das propriedades fotofísicos e eletroquímicos dos copolímeros, explorando os efeitos do grupo substituinte hexila nas mesmas.

5.1. APÊNDICES

5.1.1. Apêndice A – Espectros de fluorescência e curvas de calibração dos padrões para o cálculo dos rendimentos quânticos dos copolímeros

Os espectros de fluorescência das soluções de rubreno sulfato e de quinina, que foram utilizados como padrão para o cálculo de rendimento quântico dos copolímeros, estão apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

Figura 5.1 - Espectro de emissão de rubreno em clorofórmio, $\lambda_{exc} = 300$ nm.

Figura 5.2 - Espectro de emissão de sulfato de quinina em H_2SO_4 (0,1 M), $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.

Os gráficos de intensidade de fluorescência integrada *versus* concentração dos padrões e das unidades emissoras, nos copolímeros PDBTH, PDBT e PDBH, encontram-se nas Figuras 5.3 a 5.6.

Figura 5.3 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração de sulfato de quinina em H_2SO_4 (0,1 M, $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm, índice de refração = 1,33) e rubreno em clorofórmio ($\lambda_{\text{exc}} = 300$ nm, índice de refração = 1,44).

Figura 5.4 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração dos centros emissores DOF (faixa de 300 a 460 nm) e BDT (faixa de 460 a 800 nm) excitados a 390 e 522 nm (PDBTH em clorofórmio).

Figura 5.5 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração dos centros emissores DOF (faixa de 300 a 490 nm) e BDT (faixa de 490 a 800 nm) excitados a 415 e 540 nm (PDBT em clorofórmio).

Figura 5.6 - Intensidade de emissão integrada em função da concentração dos centros emissores DOF (faixa de 300 a 435 nm) e BDT (faixa de 435 a 800 nm) excitados a 370 e 495 nm (PDBH em clorofórmio).