TUNÍSIA EUFRAUSINO SCHULER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS RANDÔMICOS
POLI[BIS-(FENILENOVINILENO)-*STAT*-(1,8-BIS-(2,6-DIOXIMETANO-
1,4- FENILENOVINILENO)-DIOXIOCTANO)-1,4-FENILENO)] E
APLICAÇÃO EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS.

São Paulo/SP

2008

TUNÍSIA EUFRAUSINO SCHULER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS RANDÔMICOS
POLI[BIS-(FENILENOVINILENO)-*STAT*-(1,8-BIS-(2,6-DIOXIMETANO-
1,4- FENILENOVINILENO)-DIOXIOCTANO)-1,4-FENILENO)] E
APLICAÇÃO EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS.

Dissertação de mestrado apresentada ao
Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre.

São Paulo/SP

2008

TUNÍSIA EUFRAUSINO SCHULER

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS RANDÔMICOS
POLI[BIS-(FENILENOVINILENO)-*STAT*-(1,8-BIS-(2,6-DIOXIMETANO-
1,4- FENILENOVINILENO)-DIOXIOCTANO)-1,4-FENILENO)] E
APLICAÇÃO EM DIODOS EMISSORES DE LUZ ORGÂNICOS.

Dissertação de mestrado apresentada ao
Departamento de Engenharia de Sistemas
Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do grau de Mestre.

Área de concentração: Engenharia Elétrica,
Microeletrônica

Orientador: Prof. Dr. Roberto Koji Onmori

São Paulo/SP

2008

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

São Paulo, 12 de agosto de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Schuler, Tunísia Eufrausino

Síntese e caracterização de copolímeros randômicos - poli[bis-(fenilenovinileno)-stat-(1,8-bis(2,6-dioximetano-1,4-fenilenovini-leno)-dioxiooctano)-1,4-fenileno] e aplicação em diodos emissores de luz orgânicos / T.E. Schuler. Ed. Ver. – São Paulo, 2008.

143 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Polímeros (Química orgânica; Síntese), 2. Polímeros eletroluminiscentes, 3. Copolímeros derivados do PPV randômicos, -4 Diodos emissores de luz poliméricos (Fabricação)

**I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

*“Ó profundidade das riquezas, tanto da sabedoria
como da ciência de Deus!...
Quem compreendeu a mente do Senhor?
Ou quem foi o seu conselheiro?...
Porque dele e por ele e para ele são todas as coisas.
Glória, pois, a ele eternamente.”*

Paulo, apóstolo de Cristo

*Dedico essa dissertação ao Pai das luzes,
em quem não há sombra e nem variação,
o Alfa e o Ômega, o princípio e o fim.
E à minha mãe Leny que me ensinou o
caminho do caráter, da fidelidade e do
amor, o caminho da luz.*

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Roberto Koji Onmori, mais que um orientador, um amigo. Por acreditar em mim desde o princípio.

À profa. Wang Shu Hui, por suas idéias e orientações, por dar-me todo o suporte necessário para a realização desse trabalho.

À minha família que me apoiou e compreendeu minhas horas de ausência dedicadas ao estudo e ao trabalho.

À minha mãe Leny que sempre orou e intercedeu por mim.

Ao meu Tio Marco, sempre disponível para ajudar e servir.

Aos meus queridos Walker, Flávia, Shirley, Telma, Lili e Taís com os quais convivi neste período e que foram usadas por Deus para me fazer uma pessoa melhor. Obrigada pela amizade!

Ao meu grande amigo Rafael que esteve presente em todo tempo, me ajudando e me encorajando. Este é um homem de Deus!

Aos colegas do GEM, que me orientaram na finalização da dissertação e me abriram os olhos para as diversas possibilidades de aplicação e pesquisa dos meus “bebês”.

Aos técnicos Tereza, Cristina, Rita, João e Marco, que nos bastidores tiveram participação na realização deste trabalho, e por serem pacientes comigo.

A todos que me acompanharam nesta caminhada!

E, especialmente, agradeço a Deus por dar-me coragem, persistência e capacitação. Nos momentos em que me achei perdida e desanimada, Ele esteve me orientando, me dirigindo, me dando forças para continuar. Sem Ele eu não teria alcançado esse alvo.

RESUMO

Com o intuito de melhorar a eficiência dos dispositivos emissores de luz poliméricos uma das técnicas utilizadas é o confinamento da conjugação, diminuindo as perdas de energia em sítios de extinção, como fins de cadeia, defeitos ou armadilhas. Além disso, o confinamento quântico permite o controle do comprimento de onda emissivo desses materiais.

Um dos mecanismos para o confinamento é a copolimerização, por meio da qual bloco conjugados são inseridos como grupos laterais na cadeia principal ou espaçadores não-conjugados são inseridos ao longo da cadeia principal conjugada, limitando o comprimento da conjugação.

O presente trabalho visou sintetizar e estudar as propriedades de copolímeros estatísticos derivados do PPV contendo segmentos com diferentes graus de conjugação distribuídos aleatoriamente na cadeia e limitados por segmentos não conjugados, e o estudo do comportamento desses materiais como camada ativa em dispositivos emissores de luz (PLEDs).

Para a obtenção dos copolímeros randômicos poli[bis-(fenilenovinileno)-*stat*-(1,8-bis-(2,6-dioximetano-1,4- fenilenovinileno)-dioxioctano)-1,4-fenileno) (RBPV-DODM-PPV) utilizou-se a rota de Wittig, a partir dos monômeros: tereftaldeído (um dialdeído completamente conjugado), 1,8 – bis (4 – formil – 2,6 – dimetoxifenoxi) octano (um dialdeído interespaçado por uma cadeia saturada de oitometilenos) e o dicloreto de 1,4 – bis (trifenilfosfônioetil) benzeno. Três razões molares x:y dos monômeros dialdeídos foram utilizadas para sintetizar os polímeros randômicos, obtendo-se diferentes proporções e tamanhos de segmentos conjugados distribuídos aleatoriamente nas cadeias poliméricas.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), no infravermelho, UV-visível, e fluorescência. A técnica de GPC foi utilizada para obtenção das massas moleculares e medidas de Tg foram realizadas por meio de DSC.

As propriedades físico-químicas desses materiais foram analisadas em função das razões molares x:y utilizadas nas sínteses. E um estudo estatístico foi realizado para verificar as probabilidades de distribuição dos diferentes segmentos conjugados ao longo da cadeia em função dessas razões.

Um estudo da morfologia e espessura dos filmes poliméricos em função dos parâmetros de deposição foi realizado a fim de descobrir as melhores condições para se obter filmes homogêneos e com espessuras da ordem de 20 a 60nm, necessários para alcançar melhores eficiências nos diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs).

Para a fabricação dos PLEDs foram utilizados ITO e Al como anodo e catodo, respectivamente, e uma camada de 20nm do polímero estatístico como matriz ativa e eletroluminescente. Para facilitar o transporte de portadores de cargas, camadas de PEDOT:PSS e BPBD foram colocadas entre o filme polimérico e os eletrodos. Também foram realizados testes com filmes da molécula Alq-3 como camada transportador-injetora de elétrons. Os dispositivos apresentaram eletroluminescência EL em quase toda a faixa do espectro visível, com máximos na região do ciano, para o copolímero R55 e na região do verde, para o copolímero p37.

Baseado no mecanismo de Forster de transferência de energia, concluímos que os filmes desses polímeros estatísticos comportam-se como sistema hospedeiro-hóspede, devido a sobreposição parcial dos espectros de absorção e emissão dos polímeros, ocorrendo a transferência dos excitons-singletos dos segmentos de maior *gap* para os de menor *gap*, e, assim, o deslocamento dos centros emissivos para o vermelho e o aumento da eficiência dos dispositivos.

ABSTRACT

In order to improve the efficiency of polymeric light-emitting devices one of the techniques used is the conjugation confinement, decreasing the losses of energy in quenching sites, such as chain ends, defects or impurities. Moreover, the quantum confinement allows control the emissive wavelength of these materials.

One of the confinement mechanisms is the copolymerization, which conjugated blocks are inserted as side groups in the main chain or non-conjugated spacers are inserted along the conjugated main chain, limiting the conjugation length.

This study aimed synthesize and study the properties of random copolymers containing segments with different conjugation degrees randomly distributed in the chain and limited by non conjugated segments, and the study of the behaviour of these materials as active layer in a light emitting devices (PLEDs).

To obtain random copolymers of poly [bis (fenilenovinileno)-stat-(1,8-bis-(2,6-dioximetano-1, 4 - fenilenovinileno)-dioxioctano) -1,4-phenylene) (RBPV-DODM - PPV) have been used the Wittig route, from monomers: terephthalaldehyde (a dialdehyde completely conjugated), 1,8 - bis (4 - formyl - 2,6 - dimethoxyphenoxy) octane (a dialdehyde interspaced by a saturated chain of eight methylene) and dichloride of 1,4 - a (triphenylphosphoniomethyl) benzene. Three molar reasons $x:y$ of dialdehydes monomers were used to synthesize the random polymers, obtaining various proportions and sizes of conjugated segments randomly distributed in the polymer chains.

Infrared (IR) and ultraviolet–visible (UV–vis)spectroscopies, hydrogen nuclear magnetic resonance (^1H NMR) spectrometry and differential scanning calorimetry(DSC) were used to characterize the prepared copolymers' structures. Polymers molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC).

The physical-chemical properties of these materials were analyzed by the molar reasons $x:y$ used in the synthesis. And a statistical study was conducted to ascertain the probability of distribution of the various conjugated segments along the chain by these reasons.

A study of the morphology and thickness of the polymer films as a function of the parameters of deposition was conducted in order to find out the best conditions to obtain homogeneous films with thickness in the order of 20 to 60 nm, necessary to achieve the best efficiencies in the polymer light emitting diode (PLEDs).

For the manufacture of PLEDs ITO and Al were used as anode and cathode respectively, and a layer of 20nm of the statistical polymer as active matrix and electroluminescent. To facilitate the transport of charge carriers, layers of PEDOT: PSS and BPBD were placed between the film and polymer electrodes. Tests were also carried out with films of the molecule Alq-3 as layer electron carrier / injector. The devices had electroluminescence EL in almost the entire range of the visible spectrum, with maximum in the region of cyan, for the copolymer R55 and in the green, for the copolymer p37.

Based on the Forster mechanism of energy transfer, we find that the films of these statistical polymers behave themselves as host-guest system, due to partial overlap of absorption and emission spectra of the polymers, occurring the transfer of excitons-singletes of the segments with largest gap for the smaller gap, and thus the displacement of the emission centers for the red.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Δ_e	Barreira de potencial para injeção de elétrons
Δ_h	Barreira de potencial para injeção de buracos
Φ_A	Função trabalho do catodo
Φ_C	Orbital molecular ligante
σ	Orbital molecular ligante
λ	Comprimento de onda
π - π^*	Transições entre orbitais moleculares
π	Orbital molecular ligante
σ^*	Orbital molecular antiligante
π^*	Orbital molecular antiligante
σ - σ^*	Transições entre orbitais moleculares
ν	Frequência da onda eletromagnética
A	ativador
[AC], [BC]	Meros
Al	Alumínio
Alq 3	tris-8(hidroquinolinolato) de alumínio III
bp^{2+}	Bipólaron positivo
bp^{2-}	Bipólaron negativo
$CDCl_3$	Clorofórmio Deuterado
$CHCl_3$	Clorofórmio
CIE	Chromaticity Diagram
CNPC	Conjugated-non-conjugated copolymers
<i>dd</i>	Dipolo-Dipolo
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória
EL	Eletroluminescência
<i>em</i>	Dipolo elétrico-Dipolo magnético
EtOH	Etanol
FET	Transistores de Efeito de Campo
g	Gramas

<i>gap</i>	Banda de energia proibida
GPC	Cromatografia de permeação a gel
<i>h</i>	Constante de Planck
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (“Highest Occupied Molecular Orbital”)
Ir(DPPF) ₃	Tris[9,9-dihexil-2-(fenil-4’-(piridina-2’’-il)fluoreno)irídio (III)]
ITO	Óxido de Estanho e Índio (“indium tin oxide”)
IV	Infravermelho
LCD	Display de Cristal Líquido
LED	Diodo emissor de luz (“Light-Emitting Diodes”)
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia (“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”)
MEH-BP-PPV	Poli[2-metoxi-5-(etil-hexiloxi)-1,4-fenileno-vinileno-co-(4,4’-bifenileno)]
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
M _{AC} , M _{BC}	Massa Molar Média dos polímeros
M _w	Massa Molar Média dos polímeros
<i>n</i>	Orbital não ligado
<i>n</i>	Grau de conjugação
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz (“Organic Light-Emitting Diodes”)]
PBD	2-(4-bifenilil)-5-(4-tert-butil-fenil)-1,3,4-oxadiazol)
PD	Polidispersividade
PEDOT	Poli(3,4-dioxietileno-tiofeno)
PL	Fotoluminescência (“Photoluminescence”)
PLED	Diodo Polimérico Emissor de Luz (“Polymer Light-Emitting Diodes”)
PPP	Poli(p-fenileno)
PPS	Poli(estireno sulfonado)
PPV	Poli(p-fenileno-vinileno)
P _{SA}	Probabilidade de transferência de S para A
P _{SS}	Probabilidade de transferência de S para S
PV	Fenileno-Vinileno

PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
p_x	Orbital molecular
p_y	Orbital molecular
p_z	Orbital molecular
R37, R55, R73	Polímeros Estatísticos Sintetizados com diferentes proporções de x:y
RBPV-DODM-PPV	Polímero Estatístico Sintetizado
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de próton
S	Sensibilizante
S_0	Estado singleto fundamental
S_1	Primeiro estado singleto excitado
S_2	Segundo estado singleto excitado
s^0	Sóliton neutro
s^+	Sóliton positivo
s^-	Sóliton negativo
SE	Exciton Singleto
sp	Orbital atômico híbrido
sp^2	Orbital atômico híbrido
T_1	Primeiro estado tripleto excitado
T_2	Segundo estado tripleto excitado
TCB	Triclorobenzeno
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsilana
t-PA	Trans-poliacetileno
TPP	Tetrafenilporfirina
UV-VIS	Ultravioleta-Visível
x_a	Fração da ativadores
x_n	Grau de polimerização
x_m	Grau de polimerização
x_s	Fração de sensibilizante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	POLÍMEROS SEMICONDUTORES	27
2.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS.....	31
2.3	FENÔMENO DE LUMINESCÊNCIA	34
2.3.1	Efeito de processos intramoleculares sobre a fluorescência	35
2.3.2	Espectros de Absorção e Emissão	36
2.3.3	Efeitos da estrutura molecular sobre a fluorescência.....	39
2.3.4	Efeitos fotofísicos intermoleculares sobre a fluorescência	40
2.3.5	Transferência de Energia.....	41
2.4	SÍNTESE DO PPV	46
2.4.1	Síntese do p-(fenilenovinileno) (PPV) pela rota de Wittig	49
2.5	DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS	53
2.5.1	Eletroluminescência.....	55
3	METODOLOGIA	63
3.1	Materiais	63
3.2	Equipamentos	65
3.3	Procedimentos	67
3.3.1	Síntese dos copolímeros estatísticos	68
3.3.2	Caracterização Química e Física dos copolímeros	72
3.3.3	Estudos dos parâmetros de obtenção dos filmes poliméricos	72
3.3.4	Fabricação dos dispositivos PLEDs.....	74
3.3.5	Caracterização elétrica	81
3.3.6	Caracterização Óptica	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	Rendimentos.....	83
4.2	Solubilidade	84
4.3	Análise de cromatografia de permeação a gel (GPC)	85
4.4	Cálculos Probabilísticos.....	86
4.4.1	Copolímero com a proporção x:y = 0,3:0,7	88

4.4.2	Copolímero com a proporção $x:y = 0,5:0,5$	89
4.4.3	Copolímero com a proporção $x:y = 0,7:0,3$	90
4.5	Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC)	93
4.6	Caracterização por espectroscopia no Infravermelho.....	94
4.7	Caracterização por ressonância magnética nuclear	96
4.8	Caracterização por espectroscopia no Ultravioleta-visível.....	101
4.9	Caracterização por fluorescência.....	102
4.10	Análise dos filmes poliméricos	104
4.10.1	Volume da solução polimérica usada no preparo dos filmes	104
4.10.2	Concentração da solução polimérica	105
4.10.3	Tempo de espera entre a deposição da solução e o início do spinner.....	105
4.10.4	Velocidade de rotação do spinner.....	105
4.10.5	Tratamento térmico dos filmes poliméricos.....	109
4.10.6	Tratamento da superfície do ITO:.....	111
4.11	Caracterização Elétrica e Óptica dos dispositivos:.....	114
4.11.1	PLEDs com camada emissiva depositada a partir de solução com clorofórmio. 115	
4.11.2	PLEDs com camada emissiva depositada a partir de solução com TCB.....	117
4.11.3	Transferência de energia	125
4.11.4	Coordenadas de cromaticidade.....	127
5	CONCLUSÕES	128
6	FUTURAS PESQUISAS.....	130
7	REFERÊNCIAS.....	131
	ANEXO A: CÁLCULO ESTATÍSTICO.....	139
	ANEXO B: PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E ARTIGOS PUBLICADOS.....	144

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 .	27
Figura 2 – (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados	28
Figura 3 – Esquema de distribuição de energia da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2 .	28
Figura 4 - Representação da formação e separação entre as bandas de energia, para um sistema de n átomos, na separação interatômica de equilíbrio.	29
Figura 5 - Duas seqüências degeneradas (A e B) e um defeito sólito.	31
Figura 6– Estruturas não-degeneradas do PPP: (a) anéis aromáticos benzóides e (b) anéis quinóides.	32
Figura 7 – Esquemas dos níveis de energia para os defeitos pólaron positivamente carregado (a), bipólaron (b), éxciton singlete neutro (c) e as possíveis transições ópticas (1, 2, 3 e 4). BC é a banda de condução e BV a banda de valência.	33
Figura 8 - Diagrama de Jablonsky ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após fotoexcitação.	36
Figura 9 - Espectros de absorção atômico e molecular: (a) Linha de absorção típica de átomo isolado na fase gasosa, (b) banda de absorção com estrutura vibrônica típica de moléculas pequenas e rígidas e (c) banda larga de absorção típica de moléculas grandes em solução.	37
Figura 10 – Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares.	38
Figura 11 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.	41
Figura 12 - Diagrama de nível de energia simplificado do sensibilizante (S) e do aceitador (A).	42
Figura 13 – Esquema geral dos métodos indiretos de polimerização pela rotas de Wessling, Gilch, xantato e sulfinila.	46
Figura 14 – Rota de Wessling para a síntese do p-PPV	47

Figura 15 – Principais rotas de síntese para a obtenção de polímeros conjugados: a) acoplamento Suzuki, b) acoplamento de Yamamoto, c) reação de Wittig e d) reação de Gilch.	48
Figura 16 – Síntese de PPV (1) via rota de Wittig, a partir do sal de bifosfônio (2) e do bisaldeído (3).	49
Figura 17 - Reação de Wittig – substituição da =O por =CRR'	49
Figura 18 – Reação do benzaldeído com uma ilida, formando uma betaína e por eliminação do óxido de trifenilfosfina, 1,4-Difenilbutadieno-1,3.	50
Figura 19 – Estrutura híbrida da ilida.	50
Figura 20 - Reação de Wittig – preparação da ilida.	50
Figura 21 - Mecanismo da ação do iodo radicalar na reação de isomerização de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV.	51
Figura 22 – Estrutura típica de um PLED de única camada	53
Figura 23 - Diagrama de energias (função trabalho, HOMO, LUMO) entre o ITO, o PPV e diversos anodos metálicos.	54
Figura 24 – Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção dos portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo. Φ_A : função trabalho do anodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_e : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h : barreira de potencial para a injeção de buracos.	55
Figura 25 - Estruturas químicas dos polímeros PEDOT, PSS e PBD.	57
Figura 26 – Estrutura dos polímeros MEH-BP-PPV e PVK.	58
Figura 27 - Espectro de PL da blenda polimérica PVK:MEH-BP-PPV para diferentes razões de PVK/MEH-BP-PPV em massa(33)	58
Figura 28 – Espectro de PL do MEH-PPV e de filmes de blendas de um derivado de PPV e de TPP.	59
Figura 29 – Estrutura química do Ir(DPPF) ₃	60
Figura 30 – Esquema da síntese dos copolímeros R37, R55 e R73.	61
Figura 31 – Ilustração do diagrama de bandas do modelo físico envolvendo diferentes segmentos conjugados de PPV (n1, n2, n3, ...).	62
Figura 32 – Reação de síntese do monômero 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano....	68
Figura 33 – Reação de síntese do monômero dicloreto de 1,4 – bis (trifenilfosfôniometil) benzeno	69

Figura 34 – Esquema da síntese dos copolímeros estatísticos R37, R55 e R73.....	69
Figura 35 – a) Arquitetura do PLED simples e b) Arquitetura do PLED com ETL.	74
Figura 36 – a) Substrato de ITO; b) substrato de ITO com máscara e c) Eletrodos de ITO sob vidro formadas após a corrosão úmida.	75
Figura 37 - a) Deposição do filme de PEDOT; b) Filme de PEDOT decapado nas bordas, liberando os eletrodos de ITO	77
Figura 38 – a) Filme do copolímero estatístico RBPV-DODM-PPV; b) Filme de RBPV-DODM-PPV decapado com os eletrodos de Al liberados.	78
Figura 39 – Deposição da camada de ETL.....	78
Figura 40 – Deposição dos eletrodos de Al.....	79
Figura 41 – Dimensões do PLED construído	80
Figura 42 - Imagem dos equipamentos de caracterização elétrica e óptica dos PLEDs.....	81
Figura 43 – Esquema da distribuição dos meros [AC] e [BC] nas cadeias poliméricas.....	86
Figura 44 – Esquema de um segmento de grau de conjugação $n = n' \text{ PV} + 1 \frac{1}{2} \text{ PV}$	87
Figura 45 - Probabilidade de obtenção de segmentos com determinado grau de conjugação.....	92
Figura 46 - Fluxo de calor em função da temperatura e Tgs dos copolímeros R37, R55 e R73.	94
Figura 47 – Espectro de infravermelho dos copolímeros R37, R55 e R73.....	95
Figura 48 - (a) Segmento conjugado com $2 \frac{1}{2}$ unidades de fenileno-vinileno (PV) e (b) segmento conjugado com $4 \frac{1}{2}$ unidades de fenileno-vinileno, ambos segmentos seguidos do bloco alifático de oito metilenos.	96
Figura 49 - Região dos espectros de RMN H dos polímeros R37, R55 e R73, referente aos picos de deslocamento dos hidrogênios localizados na região conjugada. O pico A2,6 refere-se aos hidrogênios nos anéis aromáticos substituídos.....	97
Figura 50 – Esquema dos segmentos conjugados com n unidades de fenileno-vinileno (PV).....	98
Figura 51 - Espectros de absorção no U-Vis. dos copolímeros R37, R55 e R73, em solução de clorofórmio.....	101
Figura 52 - Espectros de PL dos copolímeros estatísticos R37, R55 e R55 em solução de clorofórmio.....	102
Figura 53 - Espectros de Absorção e emissão dos copolímeros randômicos em TCB.....	103

- Figura 54 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Acúmulo de particulados no filme. Velocidade do spinner: 300 rpm. (Amostra 1: centro, x2,25 ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L , 1% TCB, tratamento térmico: T = 56°C, 1 h, vácuo)... 106
- Figura 55 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 300 rpm. (Amostra 1: canto, x8,5, ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L , 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo)..... 106
- Figura 56 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 800 rpm. (Amostra 3: borda, x8,5, ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56 °C, 1 h, vácuo)..... 107
- Figura 57 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 1000 rpm. (Amostra 4: canto, x8,5, ITO, plasma, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo)..... 107
- Figura 58 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 1500 rpm. (Amostra 5: canto, x8,5, ITO, plasma, R55, 200 μ L , 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo), canto. 108
- Figura 59 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Observa-se um filme mais homogêneo. Velocidade do spinner: 1500 rpm. (Amostra 5: centro, x2,25, ITO, plasma, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo)..... 108
- Figura 60 - Imagem de filme de PPV submetido a tratamento térmico de 35 °C, durante 48 hs sob vácuo. Material homogêneo. (Amostra 4D_02: centro, 10000x, vidro, R37, 2%, V = 50 μ L, t_{esp} = 30s, 1500 rpm, t_{rot} = 30 s, e = 104 nm). 109
- Figura 61 - Imagem de filme de PPV sem tratamento térmico. Formação de buracos em todo o filme. (Amostra1C: centro, 10000x, vidro, R37, 2%, 50 μ L, 1500 rpm, t_{rot} = 30 s, t_{esp} = 30 s, e = 72,8 nm)..... 110
- Figura 62 - Imagem de filme de PPV submetido a tratamento térmico de 35 °C, durante 1 h sob vácuo. Formação de buracos em algumas regiões do filme. (Amostra 7: centro, 6500x, ITO, 1%, R37, V = 50 μ L, t_{esp} = 0 s, 1500 rpm, t_{rot} = 30 s)..... 110
- Figura 63 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO sem tratamento superficial. Observação de “dewetting”. (Amostra D1: centro, 2,25x, 1% TCB, R55, 200 μ L, t_{esp} = 0 s, 1500 rpm, t_{rot} = 30 s, tratamento térmico (T = 55 °C, vácuo, 1 h)). . 111
- Figura 64 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO sem tratamento superficial. Observação de “dewetting” e da formação de polígonos. (Amostra D1: centro, 8x,

ITO, 1% TCB, R55, 200 μ L, $t_{\text{esp}} = 0$ s, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30$ s, tratamento térmico: T = 55 °C, vácuo, 1 h).	112
Figura 65 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO tratado superficialmente. Formação de um filme mais homogêneo. (Amostra 5: centro, 2,25x, ITO, 1% TCB, R55, 200 μ L, $t_{\text{esp}} = 0$ s, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30$ s, tratamento térmico: T = 55 °C, vácuo, 1 h).	112
Figura 66 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO tratado superficialmente com plasma de O ₂ . Formação de um filme com muitos particulados, quando o solvente é clorofórmio (Amostra D2: centro, 8x, ITO, R37, 200 μ L, 1% clorofórmio, 1500 rpm, 30 s, tratamento térmico (T = 56 °C, 1 h, vácuo)	113
Figura 67 - Gráfico J x V x L para os dispositivos: • e •: ITO/PEDOT/R37/Al; • e •: ITO/PEDOT/R37/AlQ3/Al.....	116
Figura 68 - Eficiência luminosa dos PLEDs: •: ITO/PEDOT/R37/Al; •: ITO/PEDOT/R37/AlQ3/Al.....	116
Figura 69 – Curvas log J vs. log V dos dispositivos sem ETL e com 100 nm de PBD.....	118
Figura 70 - Curva de log J x log V dos dispositivos construídos utilizando ou não o processo de centrifugação da solução do polímero randômico.	119
Figura 71 – Curvas de log J vs. log V dos PLEDs com espessuras de 40 e 20 nm do filme de copolímero randômico.	120
Figura 72 - Curva característica JxV e de Luminância do PLED ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.	121
Figura 73 - Curva log J vs, log V e log L vs. log V do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.	121
Figura 74 - Curva de eficiência luminosa do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.	122
Figura 75 - Espectro de EL do PLED ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.	122
Figura 76 – Curvas de log J vs. log V para dispositivos fabricados com os copolímeros R73, R55 e R37.....	123
Figura 77 – Imagem dos dispositivos construídos com clorofórmio (emissão no verde) e TCB (emissão no azul)	124
Figura 78 - Dispositivo PLED aceso com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.	124
Figura 79 – Espectro eletromagnético mostrando as faixas de comprimento de onda de alguns tipos de onda eletromagnética e a banda correspondente à luz visível.....	125

Figura 80 – Diagrama de Cromaticidade com as coordenadas x e y da EL do dispositivo ITO/PEDOT/R55/Bu-PBD/Al: (1) no ponto de máxima eficiência luminosa, a 7,0 V e (2) a 6,5 V. 127

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Massas dos monômeros utilizados, massas dos copolímeros e rendimentos das reações.....	71
Tabela 2 – Parâmetros de obtenção dos filmes poliméricos.	73
Tabela 3 - Parâmetros utilizados na montagem dos dispositivos.	80
Tabela 4 - Massas moleculares médias, graus de polimerização, polidispersividades e rendimento dos polímeros sintetizados.....	84
Tabela 5 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.....	88
Tabela 6 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.....	89
Tabela 7 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.....	91
Tabela 8 - Massas moleculares médias dos segmentos conjugados, massas moleculares médias M_n e M_w dos copolímeros, graus de polimerização x_n e x_w	92
Tabela 9 - Deslocamentos dos prótons de um copolímero de conjugação definida CNCP (Figura 48a) e dos copolímeros estatísticos sintetizados.	97
Tabela 10 – Graus de conjugação médios dos segmentos e totais das cadeias poliméricas obtidos experimentalmente pela análise de RMN e por meio de cálculos estatísticos.	99
Tabela 11 – Espessura das camadas dos PLEDs montados.	114
Tabela 12 – Resultados da caracterização óptica e elétrica dos PLEDs: tensão de limiar, turn-on de EL, eficiência luminosa e comprimento de onda de máxima EL.	115
Tabela 13 - Resultados da caracterização óptica e elétrica dos PLEDs: tensão de limiar, turn-on de EL, eficiência luminosa e comprimento de onda de máxima EL.	117
Tabela 14 - Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 7:3. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais. Probabilidade (p) de cada combinação ocorrer.	139
Tabela 15 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com 2 ½ PV, 4 ½ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 7:3.....	141

Tabela 16 – Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 5:5. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais.	142
Tabela 17 - Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 3:7. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais.	142
Tabela 18 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com 2 ½ PV, 4 ½ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 5:5.....	143
Tabela 19 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com 2 ½ PV, 4 ½ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 3:7.....	143

1 INTRODUÇÃO

As pesquisas com polímeros conjugados se iniciaram na década de 70^{1,2}, porém somente em 1983 foram construídos os primeiros OLEDs baseados nesses polímeros³. C. T. Wang e S. A. Van Slyke⁴, em 1987, fabricaram um dispositivo baseado em pequenas moléculas com características promissoras e, desde então, o campo de dispositivos eletrônicos orgânicos começou a atrair uma grande atenção na comunidade acadêmica e na indústria.

A tecnologia de fabricação dos OLEDs permite diversas possibilidades de estrutura química dos materiais utilizados, múltiplas possibilidade de montagem desses dispositivos e a um custo reduzido, o que lhes confere diversas áreas de aplicação.

Neste ano de 2008 monitores coloridos na forma de matriz ativa foram fabricados com polímeros orgânicos emissores de luz e uma pequena cota foi comercializada⁵, concorrendo no mercado com a tecnologia de displays de cristal líquido (LCD). Esses displays de LCD, apesar de utilizarem um espaço reduzido e pouca energia, possuem alto custo de fabricação e, devido seus componentes de vidro, facilmente se quebram. Além disso, os LCD não possuem natureza emissiva, eles necessitam ou de luz ambiente (modo refletivo) ou de luz negra (modo transmissivo)⁶. Os polímeros conjugados permitem a construção de displays emissivos, mais resistentes à quebra e flexíveis.

Os polímeros conjugados têm diversas aplicações, além dos dispositivos emissivos OLEDs, como: células solares^{7,8}, transistores^{9,10}, sistemas de armazenamento e circuitos integrados poliméricos^{11,12}.

As pesquisas realizadas no campo de OLEDs têm se concentrado na melhora da eficiência desses dispositivos, na mudança do comprimento de onda emitido, através da modificação das estruturas dos polímeros, ou no uso de estruturas multicamadas.

Para alterar as propriedades dos polímeros, bastam pequenas mudanças nas rotas de sínteses¹³, a inserção de cadeias laterais¹⁴ ou o uso da técnica de confinamento do comprimento da conjugação, adotando sistemas de copolímeros¹⁵ ou de blends¹⁶.

Uma das técnicas de confinamento por copolimerização é a inserção de blocos não-emissores entre unidades emissoras (*conjugated-non-conjugated copolymers*, CNCP). Segundo Zhang e colaboradores¹⁷ a interrupção randômica da conjugação do poli(p-fenilenovinileno) (PPV) por grupos saturados aumentou a eficiência dos OLEDs em 30 vezes

em relação àqueles de homopolímeros dos PPV correspondentes.¹⁸ Nesses copolímeros os pares elétrons-lacunas responsáveis pela emissão são confinados parcialmente em unidades conjugadas e são transferidos dos segmentos de menor conjugação para os de maior conjugação. Isso é possível quando o espectro de absorção dos segmentos maiores sobrepõe-se com o espectro de emissão dos menores em uma certa extensão, resultando no aumento da emissão em bandas de menor energia.

Foi realizado um estudo da variação sistemática dos graus de conjugação de poli(dioxiálcano-p-fenileno-vinileno)s¹⁹, mostrando que a fluorescência (PL) e a eletroluminescência (EL) aumentam com a fração de unidades não-conjugadas. A mais alta eficiência de EL externa (1,4% fótons/elétrons) foi medida para um polímero com 10% de unidades não conjugadas¹⁹. Estes efeitos são atribuídos ao decréscimo das interações intermoleculares com a interrupção da conjugação, diminuindo a probabilidade dos portadores de carga migrar para regiões de armadilhas e extinção do pares emissivos, resultando em alta eficiência quântica para foto e eletroluminescências²⁰.

A introdução de segmentos não conjugados não somente confina os portadores de carga na parte conjugada, mas também aumenta a solubilidade do material, obtendo materiais de peso molecular maiores, e filmes mais homogêneo. Além disso, permite a transferência do comprimento de onda de emissão para regiões de menores energias.

O presente trabalho concentra-se na síntese e caracterização de copolímeros CNCP randômicos e na fabricação de OLEDs utilizando esses copolímeros como camada ativa, visando o estudo da eletroluminescência e da transferência da emissão em função da distribuição dos segmentos de diferentes graus de conjugação ao longo da cadeia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS SEMICONDUTORES

Os materiais orgânicos que exibem condutividade elétrica de 10^{-4} a 10^2 S/cm são chamados semicondutores, pois possuem propriedades eletrônicas semelhantes aos semicondutores inorgânicos. O *gap* de energia desses materiais, para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, é pequeno comparado com os materiais isolantes e, aplicando-se baixas tensões, eles passam a conduzir.

A característica que define um material polimérico semicondutor é a presença de cadeia conjugada²¹, isto é, alternância de ligações simples e duplas (ou triplas) entre os carbonos ao longo da cadeia principal. As ligações duplas somente podem se formar a partir dos orbitais π dos átomos de carbono que se encontra em seu estado hibridizado sp^2 e sp .

Figura 1 - Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 .

Na hibridização sp^2 do carbono, somente os orbitais p_x e p_y interagem com o orbital $2s$ formando orbitais híbridos. O orbital p_z encontra-se num plano perpendicular aos orbitais sp^2 . As ligações σ são formadas pela sobreposição dos orbitais sp^2 e unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal. As ligações π serão formadas pela sobreposição dos orbitais p_z , resultando em dois orbitais π (Figura 1). As interações entre os orbitais π são mais fracas das que as observadas para os orbitais sp^2 da ligação σ .²²

Em sólidos, os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema são descritos como estendidos sobre a rede inteira de átomos ao invés de localizados sobre um átomo ou molécula específica²². O que se observa

na cadeia polimérica, portanto, são os orbitais estendidos acima e abaixo de todo o “esqueleto” polimérico, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – (a) Orbitais σ localizados; (b) Orbitais π não localizados ²⁶.

Devido às ligações C-C serem mais longas que as ligações C=C, essas diferenças entre os comprimentos das duas ligações originam uma diferença de energia entre elas, isto é, existe uma região ou *gap* de energia entre a ligação dupla e a ligação simples onde a probabilidade de encontrar elétrons é muito pequena. O orbital π , totalmente preenchido com os elétrons da ligação dupla, é chamado orbital π ligante. O orbital π^* vazio é chamado π antiligante (Figura 3). Em analogia às bandas de condução e de valência encontradas nos semicondutores inorgânicos, os orbitais π (ligantes) são denominados HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e os orbitais π^* (antiligantes) LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*).

Figura 3 – Esquema de distribuição de energia da formação de orbitais moleculares entre dois átomos de carbono sp^2 .

Pela Figura 3 observamos que a diferença de energia entre os orbitais σ -ligante (σ) (HOMO) e o σ -anti-ligante (σ^*) (LUMO), é bem maior que a diferença entre os orbitais HOMO e LUMO provenientes da ligação π . Esse *gap* elevado entre a banda de valência e a banda de condução σ - σ^* é o que torna os materiais poliméricos isolantes. Porém, a presença

da ligação π alternante, gera os orbitais π com uma diferença de energia entre os níveis π - π^* muito pequena, fornecendo a esses materiais suas importantes propriedades eletrônicas.

Para entender como se formam os orbitais HOMO e LUMO nos polímeros, é preciso compreender como se formam as bandas de energia nos sólidos. Nos gases, os N átomos estão muito distantes uns dos outros e os orbitais estão localizados, não se superpõem. Na Figura 4, esses orbitais estão representados por uma linha para as N órbitas $1s$ e outra linha para as N órbitas $2s$ (extremidade direita do eixo horizontal).

Porém, à medida que a distância interatômica vai diminuindo, os orbitais atômicos passam a interagir entre si de tal forma que surgem novos estados energéticos permitidos, N para ser mais exato, igual ao número de átomos do sistema. Assim, observa-se a formação de duas bandas de energia, uma banda dos elétrons $1s$ e outra banda dos elétrons $2s$. Os átomos se aproximam até uma dada separação atômica de equilíbrio. Nos semicondutores, esta separação interatômica de equilíbrio é suficiente para manter uma separação entre ambas as bandas formadas. Esta separação entre as bandas de energia, nos semicondutores, é o *gap*²³ (Figura 4).

Figura 4 - Representação da formação e separação entre as bandas de energia, para um sistema de n átomos, na separação interatômica de equilíbrio²³.

O *gap* entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ desses polímeros semicondutores é da ordem de 1,5 a 4,0 eV. É necessária pouca energia para excitar os elétrons da banda de valência para a banda

de condução, tornando estes materiais condutores elétricos e passíveis de diversas aplicações tecnológicas como, por exemplo, em baterias recarregáveis, transistores de efeito de campo (FETs), células fotovoltaicas, dispositivos fotônicos, memórias e diodos emissores de luz (OLEDs e PLEDs) ²⁴.

2.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Para explicar as propriedades eletrônicas nesses materiais normalmente é utilizado o trans-poliacetileno (t-PA), por possuir uma estrutura química mais simples. O t-PA apresenta uma diferença de $0,1 \text{ \AA}$ entre os comprimentos das ligações C-C e C=C, originando um *gap* de 1,5 eV. Além disso, a estrutura polimérica do t-PA em seu estado fundamental pode apresentar duas seqüências diferentes de ligações C-C e C=C degeneradas, com a mesma energia, sendo uma seqüência de ligações simples/duplas e uma outra de ligações dupla/simples. Essas seqüências diferentes de mesma energia se alternam na cadeia pela presença de defeitos, chamados sólitons²⁵ (Figura 5).

Figura 5 - Duas seqüências degeneradas (A e B) e um defeito sóliton.²⁵

O sóliton é um defeito eletricamente neutro e possui spin eletrônico $\frac{1}{2}$ (s^0). Quando dopantes doadores ou receptores são adicionados à cadeia do t-PA, o sóliton torna-se um portador de carga positiva (s^+), pela perda de um elétron, ou um portador de carga negativa (s^-), pela adição de um elétron. Os sólitons introduzem um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero²⁵ (Figura 5).

A degenerência de estados é observada somente no t-PA. Nos demais polímeros conjugados, as duas regiões que são separadas por um defeito estrutural possuem energias diferentes. Nesses polímeros, para estabelecer uma condição de equilíbrio, os sólitons (defeitos) sempre ocorrem com a presença de um anti-sóliton (anti-defeito), de tal forma que a seqüência de maior energia esteja disposta entre eles²⁵. Se ambos os defeitos forem neutros,

eles podem decair rapidamente, mas se forem carregados positivamente ou negativamente, podem se estabelecer. Esses pares de defeitos são denominados pólarons e sua formação introduz estados ligantes e anti-ligantes dentro do *gap* desses polímeros.

Os pólarons carregados positivamente são denominados pólarons positivos e os carregados negativamente, pólarons negativos. A Figura 6 mostra a representação de um pólon positivo no poli(p-fenileno) (PPP). Neste polímero há duas possíveis estruturas no estado fundamental: (a) uma de menor energia (seqüência de anéis aromáticos benzenóides) e (b) outra de mais alta energia (seqüência de anéis quinóides). A Figura 6c ilustra uma seqüência de dois anéis quinóides disposta entre um defeito sólito e seu antidefeito²⁶.

Figura 6– Estruturas não-degeneradas do PPP: (a) anéis aromáticos benzóides e (b) anéis quinóides. (c) Pólon positivo²⁶.

Os pólarons possuem spin eletrônico $\frac{1}{2}$ e quando um pólon positivo encontra um negativo eles podem se ligar e formar um outro defeito, chamado éxciton singleto. Caso haja recombinação, pode ocorrer a emissão de fótons.

Figura 7 – Esquemas dos níveis de energia para os defeitos pólaron positivamente carregado (a), bipólaron (b), éxciton singleto neutro (c) e as possíveis transições ópticas (1, 2, 3 e 4). BC é a banda de condução e BV a banda de valência²⁵.

Quando dois pólarons (par sóliton- anti-sóliton) se encontram eles dão origem a outro defeito, com spin eletrônico nulo, denominado bipólaron. Quando os seus estados são ocupados por 4 elétrons, eles são denominados bipólarons negativos (bp^{2-}) e quando não são ocupados por elétrons, bipólarons positivos (bp^{2+}).

A Figura 7 mostra a representação simplificada dos níveis de energia dos estados pólarons e bipólarons.

2.3 FENÔMENO DE LUMINESCÊNCIA

O fenômeno de emissão de fótons nos polímeros e em outros compostos orgânicos é observado quando elétrons excitados decaem dos estados mais energéticos para os estados menos energéticos. Tanto os elétrons localizados nos orbitais σ , quanto os localizados nos orbitais π , podem participar dessas transições eletrônicas entre estados energéticos.

A transição σ - σ^* requer uma quantidade muito grande de energia, portanto, os fótons emitidos nas transições σ - σ^* possuem comprimentos de onda fora da região visível do espectro de luz, não tendo utilidade em aplicações nas quais se deseja promover emissão no visível.

A ligação π gera estados quânticos dentro do *gap* da transição σ - σ^* , o que permite a facilidade de transição dos elétrons e a consequente emissão de fótons com comprimentos de onda na região do visível do espectro.

Quando o elétron é excitado da banda de valência (HOMO) para a banda de condução (LUMO), ele deixa na banda de valência uma vacância, ou lacuna, de carga oposta. Ambos o elétron e a lacuna podem mover-se livremente ou, quando existe interação Coulombiana entre eles formando o par elétron-lacuna, este também se move livremente ao longo da cadeia conjugada. A recombinação do par elétron-lacuna, ou do éxciton singleto (SE), decorrente do decaimento do elétron, leva à emissão de radiação eletromagnética²².

2.3.1 Efeito de processos intramoleculares sobre a fluorescência

Durante a excitação dos elétrons, os spins podem mudar ou não de direção. O elétron que em seu estado de maior energia permanece com a direção do spin inalterada está no estado singlete. Caso a direção do spin do elétron é mudada após excitação para um nível mais energético, seu estado é chamado tripleto.

O estado tripleto é mais estável que o singlete e cerca de 75% dos elétrons singletos invertem a direção de seu spin, em um processo chamado cruzamento intersistema, tornando-se tripleto. Chamamos fluorescência o processo de emissão de luz que ocorre a partir do decaimento de um elétron singlete. O decaimento do elétron com emissão radiativa a partir dos estados tripletos é chamado de fosforescência e diminuem a intensidade da fluorescência²².

Outros processos intramoleculares e intermoleculares também contribuem para essa diminuição de intensidade. Entre eles:

Relaxação Vibracional: devido a colisões com outras moléculas, a molécula excitada perde rapidamente sua energia vibracional, pela emissão de fônons.

Conversão interna: a molécula passa de um baixo nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior, mantendo a mesma energia total. Em solução, este processo é seguido por uma relaxação vibracional até o mais baixo nível vibracional de estado eletrônico final.

Estes fenômenos descritos podem ocorrer tanto no estado singlete como no estado tripleto e competem com os decaimentos radioativos de fluorescência e fosforescência. Devido ao estado tripleto ter um tempo de vida mais longo, quando em solução e a temperatura ambiente, tende a sofrer decaimento por relaxação vibracional e conversão interna através das colisões com as moléculas do solvente.

Quando a diferença de energia entre os estados singlete e tripleto é pequena e quando o tempo de vida do tripleto é suficientemente longo, pode ocorrer um cruzamento intersistema reverso, isto é, o elétron retorna de seu estado tripleto para o singlete. A fluorescência a partir desse estado é chamada fluorescência atrasada. Porém ela não é observada em hidrocarbonetos devido à grande diferença de energia entre os estados singlete e tripleto²³.

O diagrama de Jablonsky (Figura 8) representa os principais tipos de transições eletrônicas.

Figura 8 - Diagrama de Jablonsky ilustrando possíveis processos de recombinação intramolecular após fotoexcitação.²³

Os vários mecanismos de luminescência existentes dependem do tipo de fonte que fornece energia aos elétrons, levando-os do estado fundamental para os estados excitados. As fontes podem ser reações químicas, radiatividades, ondas sonoras, corrente elétrica e fótons. Neste trabalho, vamos nos concentrar nos processos em que os elétrons são excitados por fótons (fotoluminescência) e por corrente elétrica (eletroluminescência), fenômenos importantes para entendermos as propriedades luminescentes dos polímeros e dos dispositivos construídos a partir desses materiais.

2.3.2 Espectros de Absorção e Emissão

Através da injeção de cargas ou incidência de luz (excitação) é possível criar os excitons singletos. A energia necessária para a transição do elétron do estado fundamental para o excitado pode ser descoberta através da técnica de Espectrofotometria no UV-vis, a partir dos espectros de absorção na região do ultravioleta-visível. A energia liberada como fóton, durante o decaimento do elétron para o estado fundamental, é dada na técnica de Fluorescência, a partir dos espectros de emissão na região do visível.

Figura 9 - Espectros de absorção atômico e molecular: (a) Linha de absorção típica de átomo isolado na fase gasosa, (b) banda de absorção com estrutura vibrônica típica de moléculas pequenas e rígidas e (c) banda larga de absorção típica de moléculas grandes em solução²².

Um átomo ao absorver energia de um fóton incidente, passando de seu estado fundamental para um estado excitado, apresenta um espectro de absorção típico, constituído de um pico estreito (Figura 9a). Uma molécula, porém, possui em seus estados eletrônicos, estados vibracionais e rotacionais. Um fóton, dependendo de sua energia, ao incidir sobre ela pode ser absorvido e excitar a molécula para diversos estados vibracionais e rotacionais localizados em um estado eletrônico excitado. A diferença de energia entre os estados rotacionais é muito pequena e não será percebida no espectro de absorção. Porém, as excitações vibracionais entre dois estados eletrônicos serão observadas como uma seqüência de picos finos nos espectros de absorção, o que chamamos de estrutura vibrônica (Figura 9b),

sendo cada pico correspondente a uma transição vibrônica de um estado vibracional fundamental para um outro estado vibracional excitado²².

Nas moléculas poliatômicas, os níveis vibracionais se sobrepõem, por existir um número muito grande dos mesmos e, portanto, os espectros de absorção obtidos não possuem estruturas vibrônicas bem resolvidas, constituindo-se normalmente de bandas largas (Figura 9c)²².

Da mesma forma que a absorção, um espectro de emissão poderá ou não ter a progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental.

Figura 10 – Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares.

A Figura 10 apresenta os espectros de absorção e emissão de uma molécula, com as energias do estado fundamental B e do estado excitado A representadas, assim como as

energias dos modos vibracionais (estado fundamental B: 0, 1, e estado excitado A: 0, 1,.....). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção $B \rightarrow A$ e emissão $A \rightarrow B$) estão representadas pelas linhas verticais e são conhecidas como transições de Franck-Condon²³.

Uma pequena diferença de energia pode ser observada entre os máximos dos espectros de absorção e emissão. Essa diferença é conhecida como *deslocamento de Stokes* e está associada às perdas por transições não-radiativas dos portadores de carga e pares excitados devido às características químicas, morfológicas e estruturais das moléculas.

2.3.3 Efeitos da estrutura molecular sobre a fluorescência

A arquitetura dos cromóforos e a presença de substituintes nos cromóforos alteram fortemente o espectro de absorção e de emissão²⁷. Com o aumento do comprimento da cadeia conjugada, os espectros de absorção e emissão são transferidos para as regiões de menor energia. Isso ocorre, pois há um aumento no número de estados energéticos permitidos, alargando as bandas de energia e, conseqüente, diminuindo o *gap* entre o HOMO e o LUMO^{13 27}.

A presença de grupos contendo heteroátomos na cadeia conjugada também aumenta o número de estados permitidos. Caso a molécula possua um heteroátomo na cadeia como o oxigênio e nitrogênio, surgirão orbitais correspondentes aos elétrons não ligados desses átomos, denominados orbitais n. Esses orbitais geram bandas de energia entre os orbitais π e π^* , sendo necessária uma menor energia para excitar um elétron não ligado do heteroátomo para o orbital π^* desocupado. Porém, as moléculas que possuem transição eletrônica de menor energia como sendo a transição $n \rightarrow \pi^*$, que tem um tempo de decaimento muito lento, possuem menor rendimento quântico de fluorescência²³.

A presença de átomos pesados como substituintes em moléculas aromáticas (ex. Br, I), em geral resulta em uma extinção da fluorescência devido ao aumento na probabilidade do cruzamento intersistema²³.

Substituintes doadores de elétrons nos anéis aromáticos (ex: -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NR₂) geralmente levam ao deslocamento nos espectros de absorção e fluorescência para regiões de menor energia²⁷. Já os receptores de elétrons, como compostos com grupos

carbonilas (-C=O) tendem a diminuir o rendimento quântico, pois geram estados não permitidos no meio do *gap* do polímero, com longo tempo de extinção, o que favorece cruzamentos intersistemas.

Compostos com receptores nitro (-NO_2) como substituintes nos anéis aromáticos também tendem a favorecer o cruzamento intersistema e processos de conversão interna de grande velocidade.

2.3.4 Efeitos fotofísicos intermoleculares sobre a fluorescência

As interações intermoleculares nos sistemas poliméricos levam os processos intermoleculares não-radiativos e radiativos que competem com a fluorescência, diminuindo a sua intensidade. A perda da intensidade da fluorescência é chamada extinção da fluorescência (*fluorescence quenching*) qualquer que seja a natureza do processo mesmo que este processo origine novas espécies fluorescentes.

Quando uma molécula excitada colide com uma molécula semelhante não excitada, forma-se um excímero, um dímero no estado excitado. Quando este processo ocorre entre duas moléculas diferentes, forma-se o exciplexo (um complexo no estado excitado). A excitação nos dois casos fica deslocalizada entre as duas moléculas. Esses processos são observados em concentrações elevadas das espécies envolvidas devido ao aumento das colisões entre as moléculas. Nos espectros de fluorescência, esses processos apresentam-se como bandas largas, sem estrutura vibracional, em regiões de maior comprimento de onda.

2.3.5 Transferência de Energia

O processo de transferência de energia ocorre quando uma molécula doadora excitada transfere energia para uma molécula aceptora equivalente vizinha em seu estado fundamental. Essa segunda espécie pode transferir sua energia para um outro grupo. A transferência sequencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre uma grande quantidade de grupos equivalentes (Figura 11). Esse processo é chamado mecanismo de transferência ressonante Forster.

Figura 11 - Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

Segundo Foster²⁸ a transferência de energia ocorre em um sistema sensibilizante-aceitador, isto é, a energia é transferida de um sensibilizante (S), que absorve em comprimentos de onda com mais alta energia, para um aceitador (A) que absorve em comprimentos de onda com energia mais baixa (Figura 12).

Ao absorver, a molécula sensibilizante é excitada para o mais alto nível vibracional de seu primeiro estado eletrônico excitado. Por relaxação térmica ela decai para os níveis vibracionais mais baixos, chegando ao equilíbrio térmico com o ambiente. Após 10^{-8} s de tempo de vida no nível vibracional mais baixo ela retorna para o estado fundamental por radiatividade espontânea (processo Frank-Condon) ou processos não radiativos.

Figura 12 - Diagrama de nível de energia simplificado do sensibilizante (S) e do aceitador (A)²⁸.

Quando a energia necessária para um desses processos de desativação na molécula sensibilizante for igual à energia correspondente à absorção de uma molécula aceitadora mais próxima e, se houver um acoplamento energético suficiente entre as moléculas, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente, resultando em uma transferência de excitação do sensibilizante para o aceitador.

Foster, em seus estudos utilizando uma solução com o perileno como aceitador e o cloroantraceno como sensibilizante, observou que para razões constantes entre sensibilizador e aceitador, ambos absorveram frações constantes de luz excitante. Porém, o aumento da concentração do aceptor (perileno) levou ao aumento da fluorescência do perileno e à diminuição da fluorescência do cloroantraceno (para algumas concentrações), resultado da transferência de energia pelo sensibilizador. O rendimento quântico total da fluorescência aumentou com a concentração do aceitador. Isto ocorreu porque o cloroantraceno possui uma baixa eficiência de fluorescência, devido à extinção interna. A extinção interna é diminuída quando o tempo de vida da molécula de cloroantraceno excitada é diminuído pela transferência para o perileno.

As moléculas poliatômicas em solução apresentam espectros largos e, quando há uma sobreposição dos espectros de fluorescência do sensibilizante e de absorção do aceitador, ocorre coincidência entre as transições do sensibilizador e do aceptor, sendo observado um deslocamento para o vermelho dos espectros.

A transferência de energia da molécula sensibilizante para a molécula aceptora somente ocorre a distâncias limitadas entre elas, pois é necessário um acoplamento entre os sistemas eletrônicos de ambas as moléculas.

Quando a interação entre as moléculas é de natureza dipolo-dipolo, há um forte acoplamento entre elas e as transições óticas correspondentes serão permitidas por radiação de dipolo elétrico. Nesse caso, a energia de interação é inversamente proporcional ao cubo da distância molecular e a probabilidade de transferência de energia é proporcional ao quadrado da energia de interação.

Dexter e colaboradores²⁹ também realizaram estudos sobre o mecanismo de transferência de energia do sensibilizante para o ativador utilizando, porém, impurezas em sólidos inorgânicos. Seu estudo foi baseado na teoria ressonante de transferência de energia e uma de suas ênfases foi verificar como a eficiência da luminescência variava em função das concentrações do ativador e do sensibilizador. Dexter criou um modelo físico com uma fração atômica x_s , de átomos ou íons de impurezas sensibilizantes arranjados aleatoriamente em sítios adequados da rede do cristal, sem interação mútua apreciável, e com uma fração x_a , de ativadores similarmente arranjados.

O processo inteiro de transferência consiste de cinco estágios:

- (1) absorção de um fóton de energia $\sim E_0$ pelo sensibilizante (S);
- (2) relaxação da rede vizinha ao sensibilizante em uma quantidade tal que a energia eletrônica disponível na transição radiativa do sensibilizante é $E_1 < E_0$. A energia é dissipada por fônons, processo associado com a transferência de Stokes. Esse passo requer um tempo de aproximadamente 10^{-13} segundos ou mais;
- (3) transferência de energia E_1 para o ativador (A): requer um tempo que depende das distâncias para os ativadores vizinhos, isto é, da concentração x_a ;
- (4a) relaxação ao redor do ativador tal que a energia eletrônica disponível em uma transição radiativa é $E_2 < E_1$;
- (4b) relaxação ao redor do sensibilizante para um estado similar (mas não necessariamente idêntico) ao seu estado não-excitado original, e
- (5) emissão de energia E_2 : requer um tempo de 10^{-8} segundos ou mais, dependendo de quão proibida é a transição.

Devido aos efeitos de relaxação (passo 4), o retorno da transferência de A para S em muitos casos é altamente improvável. Os estágios que podem ocorrer entre os passos 4 e 5, ou seja, transições radiativas e não radiativa para estados eletrônicos menos excitados do ativador, podem também diminuir a probabilidade de retorno da transferência, como também a transferência para ativadores mais distantes²⁹.

Segundo Dexter, a probabilidade de transferência do sensibilizante (S) para o ativador (A) depende da interação entre os dois, que é a soma das interações coulombianas dos elétrons da camada de valência e núcleos de A com aqueles de S. Neste caso, a transição é do tipo dipolo elétrico.

Caso a sobreposição entre as bandas de emissão de S e de absorção de A for reduzida ou processos não-radiativos em S reduzirem o tempo de vida natural de S, o número de sítios disponíveis de A para transição pode ser diminuído, reduzindo o rendimento quântico da fotoluminescência, dependente da concentração do ativador.

Se os átomos de S estiverem presentes em concentração suficiente, a energia de excitação pode ser transferida de S para S até aquele que estiver localizado mais próximo que a média a um ativador A, aumentando o número de sítios disponíveis para a transição $S \rightarrow A$.

Em sistemas com uma sobreposição pobre de espectros e com interações dipolo-dipolo elétrico fracas, a transferência de energia pode ocorrer mesmo a baixas concentrações x_a , mas outros mecanismos fotofísicos devem ser considerados.

Quando a separação entre S e A é pequena, ambas as funções de onda eletrônicas serão consideráveis na mesma região do espaço, isto é, entre S e A onde a distância entre os átomos r é pequena, permitindo a transição por intercombinação de spin (transições entre estado fundamental singlete e estados excitados tripleto), caso seja permitida pelas regras de seleção de Pauli. Este mecanismo é chamado de dupla troca e leva a uma fosforescência típica, sendo a extinção baixa e a emissão atrasada.

Outro tipo de transferência pode ser de um dipolo elétrico para um dipolo magnético (em), que é muito pequena comparada com a transferência de troca, quando a mesma é permitida pela regra de seleção de spins. A probabilidade de processo em é 10^{-8} vezes o processo dipolo-dipolo (dd).

A sensibilização do ativador foi estudada por Dexter também a partir de um hospedeiro. Neste caso, a transferência $S \rightarrow S$ não pode ser negligenciada, já que a concentração x_s é igual à unidade. A transição será usualmente um processo de dd de S para S, sendo também possível transição de dipolo magnético (em) e, em último caso, de troca,

quando esta é permitida. Se S tem uma transição permitida, e dependendo do grau de proibição da transição em A, haverá uma competição entre os processos dd e de troca de S para A. A transferência de A para S em muitos casos também será altamente improvável, devido aos efeitos de relaxação.

Caso o comprimento do oscilador ressonante em S é 1 (um), a transição em S será forte e o tempo de salto do éxciton é da mesma ordem de grandeza ou menor que os tempos de ajuste nuclear, não ocorrendo à relaxação da rede. Os éxcitons, então, viajam rapidamente através da rede, sendo espalhados freqüentemente pelas vibrações da rede, até que sejam termicamente decomposto, se recombinem óticamente ou termicamente, ou ainda se desativem com uma imperfeição.

Se a transição em A está em ressonância com aquela em S, a probabilidade de transferência para A é grande: 10^{13} /s para os mais próximos, se A tem transição permitida, e 10^{11} /s, se não tem transição permitida. No primeiro evento há uma alta probabilidade de ocorrer transferência de volta para S antes da relaxação da rede que finaliza o processo de transferência. No último caso a probabilidade de transferência P_{SA} será menor que a probabilidade de S para outro S. Por outro lado, a distorção da rede associada com a presença de A pode tender a manter o éxciton nas vizinhanças e, se houver a transferência $S \rightarrow A$, reajustes nucleares terão tempo de ocorrer e assistir na prevenção da transferência de volta para o átomo S. Ambos os efeitos tenderão a manter a eficiência de alta sensibilização.

Quando o comprimento do oscilador de ressonância para a transição em S for pequeno, reajustes nucleares acontecem em S antes da transferência. O éxciton neste caso move-se com uma massa efetiva característica de massas nucleares, e P_{ss} pode ser reduzida por muitas ordens de grandeza em relação à anterior. Se A está em ressonância com o S excitado na rede relaxada, contudo P_{SA} pode ainda ser da mesma magnitude como acima, $10^{13} - 10^{10} \text{ seg}^{-1}$, dependendo da proibição da transição.

No presente trabalho, polímeros estatísticos foram estudados, não possuindo sensibilizante ou ativador definido, mas cada bloco de conjugação n_i pode comportar-se como um sensibilizante ou um ativador, dependendo da proximidade entre os blocos n_{i-1} e/ou n_{i+1} . A transferência de energia de Forster de blocos de menor conjugação para aqueles de maior conjugação ocorre tanto por transferência de dipolo elétrico, devido à interação de energia do tipo dipolo-dipolo entre os blocos conjugados de PPV, quanto por dupla troca, segundo as regras de seleção de Pauli, devido à sobreposição das funções de onda eletrônicas dos orbitais π dos blocos adjacentes, o que permitirá a observação de fluorescência.

2.4 SÍNTESE DO PPV

Os polímeros completamente conjugados do tipo poli(p-fenileno-vinileno) (PPV) podem ser sintetizados a partir de diversos métodos, diretos e indiretos. Os métodos indiretos envolvem a síntese de um precursor que, após tratamento térmico, se transforma no PPV. Podemos citar como exemplo de rotas indiretas, as rotas de Wessling³⁰, Gilch³¹, Xantato³² e sulfinila³³, sendo que estas três últimas seguem o mesmo esquema geral para a polimerização da rota de Wessling (Figura 13).

Figura 13 – Esquema geral dos métodos indiretos de polimerização pela rotas de Wessling, Gilch, xantato e sulfinila.

A rota de Wessling, descoberta em 1968, é um dos métodos indiretos mais utilizados das rotas indiretas. Nesta síntese, o α,α' -dicloro-p-xileno reage com tetra-hidrotiofeno, formando um precursor solúvel em água. Este produto intermediário pode ser depositado sobre superfícies, formando um filme após a evaporação da água. Através de tratamento em meio básico, ocorre a polimerização. Após aquecimento (200-250° C) o filme polimérico é transformado *in situ* numa camada de PPV³⁴.(Figura 14).

Figura 14 – Rota de Wessling para a síntese do p-PPV³⁴

Apesar de ser um método barato e rápido, a rota de Wessling tem a desvantagem da toxicidade, devido a produção de composto sulfurado e de HCl durante o tratamento térmico, da instabilidade do polieletrólito e da formação de impurezas no filme durante o aquecimento, modificando as propriedades do filme e diminuindo a eficiência da eletroluminescência.³⁴

Entre as rotas utilizadas de sínteses de derivados do PPV solúveis, formando diretamente os filmes poliméricos observam-se as de Suzuki³⁵, Yamamoto¹³, Wittig²³, Horner³⁶, Gilch¹³ e Knoevenagel³⁷.

Na síntese de Suzuki (Figura 15a), o acoplamento entre as arilas é realizada por meio de ligação simples (C-C), utilizando catalisador de paládio³⁸. Na rota de Yamamoto (Figura 15b) para a formação das ligações simples entre as arilas³⁹, utiliza-se um catalisador de níquel.

As demais rotas acoplam os anéis aromáticos através de uma unidade vinílica entre eles. A diferença entre a reação de Wittig (Figura 15c) e a de Horner é o tipo de ilida utilizada como carbânion. Na rota de Wittig a ilida é um fosfanato⁴⁰, enquanto na reação de Horner utiliza-se o óxido de fosfina³⁶. A Figura 15 apresenta o mecanismo de cada rota.

a)

b)

c)

d)

Figura 15 – Principais rotas de síntese para a obtenção de polímeros conjugados: a) acoplamento Suzuki, b) acoplamento de Yamamoto, c) reação de Wittig e d) reação de Gilch.⁴¹

2.4.1 Síntese do p-(fenilenovinileno) (PPV) pela rota de Wittig

A primeira síntese de PPV (Figura 16) descrita na literatura foi atribuída por muitos autores a McDonald e Campbell que, em 1960, utilizaram a rota de Wittig. A síntese envolve a reação de um sal de bisfosfônio com um bisaldeído⁴².

Figura 16 – Síntese de PPV (1) via rota de Wittig, a partir do sal de bifosfônio (2) e do bisaldeído (3).

A reação de Wittig é um método de síntese dos alcenos a partir de compostos de carbonilo, onde o oxigênio carbonílico, =O, é substituído pelo grupo =CRR' (Figura 17).

Figura 17 - Reação de Wittig – substituição da =O por =CRR'

A síntese consiste essencialmente do ataque nucleófilo no carbono carbonílico, por uma ilida, com formação de uma betaína; esta, por eliminação – muitas vezes espontânea – dá origem à ligação insaturada. A Figura 18 apresenta um exemplo:

Figura 18 – Reação do benzaldeído com uma ilida, formando uma betaína e por eliminação do óxido de trifenilfosfina, 1,4-Difenilbutadieno-1,3.

As ilidas são moléculas neutras que possuem dois átomos carregados com cargas opostas, cada um com um octeto de elétrons e diretamente conectados entre si. Existem vários tipos de ilidas, mas as de fósforo são as mais utilizadas.

Figura 19 – Estrutura híbrida da ilida.

As ilidas de fósforo têm estruturas híbridas (Figura 19) e é a carga negativa situada no carbono - o caráter carboniônico das ilidas - a responsável pelas reações características destes compostos; no caso presente, pelo ataque nucleófilo ao carbono carbonílico.

Figura 20 - Reação de Wittig – preparação da ilida.

A preparação das ilidas realiza-se em dois estágios, cada um dos quais constitui um tipo de reação familiar: ataque nucleófilo a um haleto de alquilo e retirada de um próton por uma base ⁴³(Figura 20).

As duplas ligações vinílicas C=C formadas na reação de Wittig durante a polimerização não possuem seletividade em sua configuração estérea. Elas tanto podem estar na configuração *trans* como *cis*, numa razão de, aproximadamente, 1:1²³.

Estudos feitos por Lahti e colaboradores⁴⁴, com poli(p-fenilenovinileno-alt-3-tertbutil-meta-fenilenovinileno), verificaram que o polímero apresentou aproximadamente 38% de ligações vinílicas na configuração *cis*, quando em solução, assim como maior intensidade de emissão e superior rendimento quântico de fluorescência. Porém, utilizando o material isomerizado (configuração *trans*), foram obtidos melhores resultados de intensidade de emissão em função da tensão na eletroluminescência.

Figura 21 - Mecanismo da ação do iodo radicalar na reação de isomerização de polímeros eletroluminescentes do tipo PPV.

A reação de isomerização do PPV é catalisada por iodo e obedece aos mecanismos de reação apresentados na Figura 21. Segundo Liao⁴⁵, embora as isomerizações com iodo favoreçam o rendimento de eletroluminescência, parte do iodo permanece como contaminante, ligado às unidades vinileno, afetando a emissão de fluorescência do polímero.

A rota de Wittig foi inicialmente utilizada para a síntese do PPV sem grupos alifáticos ao longo da cadeia ou como ramificação, obtendo-se baixos graus de polimerização, com até 9 a 11 unidades repetitivas por cadeia³⁴.

Em 1993, Karasz e colaboradores utilizaram a reação de Wittig para a síntese de um polímero não completamente conjugado, inserindo blocos alifáticos alternados com blocos conjugados de comprimento definido, obtendo elevadas massas moleculares e boa solubilidade. Klavetter⁴⁶, em 1995, sintetizou PPV estatísticos com blocos alifáticos definidos e blocos com diferentes comprimentos de conjugação distribuídos aleatoriamente, obtendo altos rendimentos, porém, somente materiais com alta razão dos blocos alifáticos eram solúveis.

A partir de 1996, a reação de Wittig passou a ser amplamente utilizada para a síntese de polímeros eletroluminescentes solúveis completamente conjugados⁴⁷.

No presente trabalho, foram sintetizados polímeros derivados de PPV contendo blocos estatísticos, pela rota de Wittig, utilizando procedimento semelhante àquele empregado pelo grupo do professor Karasz, com a finalidade de se estudar os seus comportamentos fotofísicos e aplicá-los na construção de LEDs orgânicos.

2.5 DIODOS EMISSORES DE LUZ POLIMÉRICOS

Os dispositivos emissores de luz de polímeros (PLEDS) têm estrutura e curvas características de corrente por tensão ($I \times V$) semelhante às dos diodos Schottky⁴⁸. Sua estrutura é composta de uma fina camada (algumas centenas de nanômetros) de um polímero luminescente entre dois eletrodos. Sob uma diferença de potencial aplicada elétrons e lacunas são injetados no interior do material, e estes ao se recombinarem emitem luz (processo de EL descrito no item 2.3).

A Figura 22 mostra a estrutura de um PLED com um eletrodo metálico e um eletrodo transparente condutor de óxido de estanho e índio (ITO).

Figura 22 – Estrutura típica de um PLED de única camada

A emissão luminosa nos polímeros está relacionada com os mecanismos de transporte de portadores ao longo da cadeia polimérica conjugada⁴⁹. Aplicando uma tensão entre os eletrodos, elétrons são injetados no orbital LUMO do polímero e lacunas são injetadas no orbital HOMO, gerando os pólarons negativos e positivos, que podem migrar sobre a ação do campo elétrico e formar o par éxciton singleto em algum segmento da cadeia. Ocorrendo recombinação do par, observa-se a emissão de fóton com energia equivalente ao *gap* dos grupos emissores presentes no polímero.

Para se obter um bom desempenho na emissão de luz dos PLEDs, deve-se escolher adequadamente os eletrodos de forma a facilitar a injeção de elétrons nos cátodos e de lacunas nos anodos. Os materiais escolhidos como eletrodos devem ter funções trabalhos tais que sejam mínimas as barreiras de potencial nas interfaces catodo/polímero e anodo/polímero, isto

é, a função trabalho do catodo deve ser muito próxima à eletroafinidade do polímero e a função trabalho do anodo deve ser próxima ao valor do potencial de ionização do polímero.

Dessa maneira, o número de elétrons e lacunas injetados no material semiconductor polimérico fica melhor equilibrado e aumenta a eficiência do dispositivo.

O anodo mais utilizado para a fabricação de PLEDs é o ITO, transparente e condutor elétrico, que tem uma função trabalho razoavelmente alta (4,5 a 5,0 eV), próxima à energia do estado HOMO do PPV (Figura 23). O óxido de índio (In_2O_3) é um semiconductor com uma grande banda de gap. Para modificar a condutividade do material o óxido de índio é dopado com estanho. Os filmes de ITO são obtidos pelo processo de sputtering simultâneo dos compostos In_2O_3 e SnO_2 sob substratos transparentes, tais como o vidro, em uma razão molar de 91:9⁶. A preparação e os processos de limpeza dos substratos de ITO influenciam em suas propriedades eletrônicas. Para aumentar a função trabalho do ITO em aproximadamente 0,5eV e assim aumentar a eficiência dos dispositivos, é comum fazer um tratamento de sua superfície com plasma de oxigênio.⁶

Figura 23 - Diagrama de energias (função trabalho, HOMO, LUMO) entre o ITO, o PPV e diversos anodos metálicos.

Como catodos, os metais alcalinos apresentam baixa função trabalho e, portanto, possuem boas propriedades de injeção de elétrons. Porém, reagem facilmente com o material emissivo e com o oxigênio da atmosfera, levando à degradação do dispositivo. O uso de ligas contendo esses metais em uma matriz de metais mais estáveis, tais como a prata e alumínio, tornam esses dispositivos mais estáveis.

A Figura 23 ilustra o diagrama de energias para um PLED de PPV com anodo de ITO e diferentes catodos metálicos

2.5.1 Eletroluminescência

A Figura 24 apresenta os mecanismos de injeção e transporte de portadores de cargas, apresentando as funções trabalho do catodo (Φ_C) e do anodo (Φ_A), a eletroafinidade (LUMO) e o potencial de ionização (HOMO) do polímero, e as barreiras de potencial entre os eletrodos e o polímero.

Quando um elétron é injetado em um material polimérico por meio de um campo elétrico externo, ele ocupa um estado LUMO do polímero, próximo ao cátodo. Como todos os estados no HOMO estão ocupados, não pode ocorrer o relaxamento e a emissão. Ao mesmo tempo uma lacuna que é injetada pelo campo ocupa um estado HOMO do polímero próximo ao ânodo, isto é, um elétron desocupa um estado HOMO após ultrapassar a barreira de energia entre o material polimérico e o ânodo (ITO).

Figura 24 – Passos básicos da eletroluminescência: (1) injeção dos portadores, (2) transporte dos portadores, (3) formação do éxciton e (4) processo de decaimento radiativo. Φ_A : função trabalho do anodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_c : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_h : barreira de potencial para a injeção de buracos.

A emissão somente ocorrerá quando ambos o elétron e a lacuna forem transportados por influência do campo elétrico em direções opostas e se encontrarem dentro do volume do material polimérico. Também é necessário que o elétron e a lacuna tenham spins opostos e se interajam por meio de forças coulombianas, formando o SE e decaindo radiativamente para o estado fundamental molecular. A região onde a emissão ocorre é referida como a zona de recombinação.

Quando os portadores positivos e negativos (pólarons) não formam o éxciton singlete, eles tanto podem ser transportados pelo efeito do campo elétrico até os contra-eletrodos, quanto podem se aprisionar em regiões de armadilhas no volume do polímero.

Na Figura 24, podemos observar que para dispositivos utilizando derivados de PPV como camada ativa, a zona de recombinação encontra-se próxima ao catodo. Isto ocorre porque a barreira de potencial de injeção de lacunas (ITO/PPV) é menor que a barreira de potencial de injeção de elétrons (catodo/PPV) ($\Delta_h < \Delta_e$), o que torna a injeção dos portadores positivos e negativos desbalanceada. A taxa de injeção de lacunas é maior que a taxa de injeção de elétrons, levando a uma recombinação próxima ao catodo e reduzindo a eficiência quântica dos dispositivos.

Para diminuir a barreira de potencial são utilizadas camadas intermediárias com função de aumentar a taxa de injeção de portadores. Por exemplo, o poli(3,4-dioxietilenotiofeno) (PEDOT) dopado com poli(estireno sulfonado) (PSS) (Figura 25) é usado como uma camada injetora/transportadora de lacunas entre o ITO e a camada emissora.¹⁶

Para diminuir a barreira de injeção de elétrons, um material muito utilizado é a molécula 2-(4-bifenilil)-5-(4-tert-butil-fenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD) (Figura 25), com boas propriedades de transporte de elétrons.

Com a finalidade de melhorar as propriedades de emissão dos PLEDs, é comum utilizar nos projetos uma estrutura de multicamadas ou o confinamento do comprimento de conjugação. A fabricação de PLEDs com estrutura de multicamadas envolve complicada engenharia e é preciso assegurar o uso de solventes adequados para não dissolver as camadas sucessivas, impedindo assim o uso de materiais disponíveis^{50,51}.

Figura 25 - Estruturas químicas dos polímeros PEDOT, PSS e PBD.

Pesquisadores que adotam o confinamento do comprimento de conjugação para melhorar a emissão dos PLEDs utilizam copolímeros ou blendas⁵² ou a adição de nanopartículas^{53,54} e organometálicos⁵⁵ em matriz polimérica. Dessa forma, obtêm um sistema hospedeiro-hóspede, a fim de favorecer o mecanismo de transferência de energia. Através dessa técnica é possível a transferência da região de emissão do PLED para o vermelho, com diminuição de perdas por reabsorção, e também a mistura das cores emitidas^{54,55}.

Yang e colaboradores⁵² construíram PLEDs a partir de blendas de poli(9-vinilcarbazol) (PVK) e poli[2-metoxi-5-(-etil-hexiloxi)-1,4-fenilenovinileno-co-(4,4'-bifenileno)] (MEH-BP-PPV) (Figura 26), formando um sistema hospedeiro/hóspede e estudaram o mecanismo de luminescência. Foi observado que a PL nas regiões de comprimento de onda maiores no espectro do PVK (~ 350 a 450 nm) foi extinta pela adição do MEH-BP-PPV, e parcialmente transferida do PVK para o MEH-PPV. Na Figura 27 a transferência é notada pela diminuição do espectro de PL na região do PVK com o aumento da proporção de MEH-PPV na blenda e deslocamento para maiores comprimentos de onda do espectro na região de emissão do MEH-PPV.

Figura 26 – Estrutura dos polímeros MEH-BP-PPV e PVK

Figura 27 - Espectro de PL da blenda polimérica PVK:MEH-BP-PPV para diferentes razões de PVK/MEH-BP-PPV em massa(33)

Uma blenda de um derivado de PPV e tetrafenilporfirina (TPP) foi estudada por Morgado e colaboradores⁵⁴. Com o aumento da proporção de TPP ocorreu um aumento da participação da mesma na PL total e uma quase total extinção da emissão do PPV, indicando a transferência de energia do PPV para o TPP (Figura 28). Para maiores concentrações observou-se a diminuição da PL devido ao aumento da concentração de armadilhas.

Figura 28 – Espectro de PL do MEH-PPV e de filmes de blendas de um derivado de PPV e de TPP.⁵⁴

Nanopartículas de ouro foram incorporadas em matriz polimérica de HY-PPV e o uso do nanocompósito como camada ativa de PLED foi pesquisada por Hsieh e colaboradores⁵³. Observou-se o aumento do rendimento da EL, com o deslocamento do espectro de absorção para o vermelho e do espectro de emissão para o azul. A explicação dada pelos autores para esta transferência da emissão para menores comprimentos de onda foi que os éxcitons, confinados pelas partículas de ouro devido às distorções da rede em suas vizinhanças, eram impedidos de migrar para sítios de menor energia, ocorrendo a recombinação nos sítios de maior energia.

A adição do organometálico tris(9,9-dihexil-2-(fenil-4'-(-piridina-2''-il) fluoreno] irídio (III) [Ir(DPPF)₃] (Figura 29) como dopante em matrizes poliméricas tem resultado em dispositivos emissores de luz orgânicos OLEDs de alta eficiência, exibindo luminância na ordem de 10^3 cd/m²^{56,57}. Raluca e colaboradores⁵⁵ estudaram os processos físicos envolvidos na alta performance em OLEDs dopados com Ir(DPPF)₃, utilizando como matriz hospedeira uma blenda de poli(N-vinilcarbazol) (PVK) e com 2-(4-bifenilil)-5-(4-tert-butilfenil)-1,3,4-oxadiol (PBD). Os dispositivos não apresentaram emissão do PVK ou do PBD, mesmo em concentrações de dopagem da ordem de 0,1 % em massa, indicando que a transferência de energia de Forster tem uma influência menor na alta eficiência desses OLEDs e que o armadilhamento de cargas direto é o mecanismo dominante na EL. Os autores verificaram que

após a excitação do hospedeiro PVK:PBD, os portadores de carga foram armadilhados no complexo de iridium onde se recombinaram. Somente parte da energia de excitação sofre transferência de energia tipo Forster.

Ir(DPPF)₃

Figura 29 – Estrutura química do Ir(DPPF)₃.

Outra forma de confinamento da conjugação é observada em copolímeros com segmentos conjugados (com graus de conjugação $n < 10$)⁵⁸ separados por segmentos não-conjugados. A ruptura da conjugação leva ao confinamento quântico do SE, aumentando a eficiência quântica da fluorescência dos polímeros. Isso ocorre devido à diminuição da mobilidade do éxciton, que diminui a probabilidade da SE migrar para sítios de extinção, tais como finais de cadeia, impurezas e outros defeitos. Neste contexto, estudos dos efeitos dos comprimentos de conjugação de fenileno-vinileno (PV) e das frações de conjugação no deslocamento e mobilidade de cargas ao longo das cadeias de PPV foram recentemente tratados por modelos moleculares.

Esta contribuição enfoca a síntese e a caracterização da luminescência e outras propriedades de uma série de copolímeros randômicos contendo segmentos com diferentes comprimentos de conjugação confinados pela inserção de espaçadores não conjugados contendo grupos de oito metilenos. Adicionalmente, estes espaçadores inativos alifáticos aumentam a solubilidade e a flexibilidade mecânicas dos polímeros.

Cada copolímero foi preparado com uma razão molar x:y diferente dos comonômeros dialdeídos, 1,4-tereftaldeído (1) e 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi) octano (Figura 30), a fim de obter estruturas com uma distribuição randômico dos tamanhos dos segmentos conjugados e as propriedades foram correlacionadas com essas diferentes razões x:y.

Figura 30 – Esquema da síntese dos copolímeros R37, R55 e R73.

Um dos objetivos desse trabalho é utilizar esses polímeros derivados do PPV estatísticos com blocos de diferentes conjugações como camada ativa em PLEDs com a finalidade de estudar a eficiência de luminescência em função da distribuição dos blocos conjugados na cadeia polimérica e o mecanismo de transferência de energia de Foster.

Como modelo físico para descrever as propriedades óticas dos copolímeros estatísticos derivados do PPV sintetizados foi utilizado o proposto por Marletta⁵⁸ (Figura 31). Neste trabalho citado, filmes de PPV foram preparados através do tratamento térmico de filmes do precursor PTHT.

Durante o processo de conversão térmica do PPV surgem defeitos estruturais distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia, que são responsáveis pela quebra da conjugação, obtendo-se cadeias com segmentos conjugados de diferentes comprimentos distribuídos aleatoriamente. Segundo Marletta e colaboradores⁵⁸, as rupturas nas conjugações

também podem ser causadas por defeitos conformacionais, como torções e degradação estrutural (reações do tipo foto ou termo-oxidativas), contribuindo também para diminuir o grau de conjugação desses segmentos²¹.

Figura 31 – Ilustração do diagrama de bandas do modelo físico envolvendo diferentes segmentos conjugados de PPV ($n_1, n_2, n_3, \dots$).

No modelo físico proposto por Marletta⁵⁸ ele considerou uma distribuição estatística de segmentos conjugados ao longo da cadeia polimérica com graus efetivos de conjugação n entre 10 a 15 unidades repetitivas, semelhantes a oligômeros com grau de conjugação neste intervalo⁵⁹. Em termos energéticos, esse tipo de estrutura equivale à descrição de poços quânticos quase unidimensionais nos quais as funções de onda de elétrons π^* e buracos π devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas (Figura 31), isto é, eles só podem assumir estados discretos de energia dependentes das dimensões $L=na$ do segmento conjugado onde está confinado, sendo a o tamanho da unidade repetitiva e n o grau de conjugação do segmento⁵⁸.

O modelo da Figura 31 pode ser aplicado também para os copolímeros estatísticos estudados neste trabalho, já que suas cadeias são constituídas de segmentos conjugados de diferentes tamanhos separados por segmentos não-conjugados e defeitos estruturais.

3 METODOLOGIA

Primeiramente apresentamos os materiais utilizados e os fabricantes. Logo após, os equipamentos e alguns parâmetros utilizados nas sínteses e caracterização dos polímeros e na fabricação e caracterização dos dispositivos. Seguem então os passos detalhados da síntese dos polímeros e da fabricação dos dispositivos.

3.1 Materiais

Nesta seção são apresentados os reagentes e solventes químicos utilizados neste trabalho e os métodos de purificação. Quando não citado o método de purificação, o material foi utilizado como recebido do fabricante.

- 4-Hidroxi – 3,5 – dimetoxibenzaldeído ou seringaldeído (Aldrich, 98 %) recristalizado em metanol e seco sob vácuo por 24 h.
- 1,3 – dibromo-octano (Aldrich, 98 %).
- Carbonato de Potássio anidro (Casa Americana).
- Tereftaldeído (Aldrich, 99 %) recristalizado em metanol e seco sob vácuo por 24 h.
- Trifenilfosfina (Aldrich, 99 %).
- 1,4 – bis (clorometil) – benzeno (Acros Organics, 98 %).
- Dimetilformamida, DMF (VETEC, 99,8 %) seco em peneira molecular ativada a 300 °C durante 4 h..
- Xileno (Synth, 98,5 %).
- Hexano (Casa Americana, 95 %).
- Metanol (Synth, 95 %).
- Etanol (Casa Americana, 95 %).
- Etanol (Synth, 99 %), sob refluxo foi seco com lascas de magnésio e destilado.
- Éter Etílico (Synth, 98 %).
- Sódio metálico (VETEC).

- Propanol-2 (Synth, 99,5 %) sob refluxo foi seco com lascas de magnésio e destilado.
- Clorofórmio (VETEC, 99,8 %) seco em peneira molecular ativada a 300 °C durante 4 h.
- Tolueno (Synth, 99,5 %) seco em peneira molecular ativada a 300 °C durante 4 h.
- Acetona (Synth, 99,5 %).
- Iodo metálico 99,5 % (Fluka)
- Magnésio (Sardi), superfície limpa com solução 1 % de HCl.
- Triclorobenzeno (VETEC, 99%).
- Triclorobenzeno espectrométrico (Tedia).
- Diclorometano espectrométrico (Tedia).
- Vidro com ITO 30 – 60 ohm/□ (DELTA)
- Zinco em pó
- PEDOT:PSS 1:6 (w) 1,3 – 1,7% (Baytron P VPAI 4083 - H.C.Starck)
- 2-(4-bifenilil)-5-(4-tert-butil-fenil)-1,3,4,-oxadiazol (PBD)
- tris-8(hidroxiquinolinolato) de alumínio III (Alq 3)

3.2 Equipamentos

Nesta seção serão descritos os equipamentos utilizados neste trabalho e as condições experimentais usadas em cada um deles.

- Câmara “Glove-box”

Câmara utilizada nas reações de polimerização. Gás de nitrogênio seco foi usado para manter o ambiente inerte.

- Cromatógrafo de Permeação em Gel - **Waters HPLC**

Equipamento utilizado na técnica de caracterização cromatografia de permeação a gel (GPC) para a determinação das massas moleculares e polidispersividades dos polímeros. As medidas de GPC foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC-USP) e Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

As amostras foram dissolvidas em tetra-hidrofurano (THF) e depois injetadas no cromatógrafo líquido, acoplado a um detector de índice de refração diferencial. Em todos os casos, as colunas de GPC foram calibradas com padrões de poliestireno (PS) monodispersos, com as seguintes condições:

Temperatura	35 °C
Solvente	THF
Volume de injeção	50 µL
Concentração	Ca. 1 mg/mL
Colunas	01 PLgel mixed-B e 01 PLgel mixed-C, em série.

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) - **Varian XL-200**

Equipamento utilizado para a obtenção dos espectros de ^1H NMR dos polímeros sintetizados. Os espectros foram feitos para amostras em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) em espectrômetro de 200 MHz, com os sinais de próton do tetrametilsilano (TMS) utilizados como padrão interno.

- Espectrofotômetro de Infravermelho (IR) - **FTIR modelo Magma-IR 560.**

Para a técnica de espectroscopia no infravermelho utilizamos filmes finos dos polímeros sobre pastilhas de KBr.

- Espectrofotômetro de Ultravioleta e visível (UV-VIS) - **Varian, modelo Cary 50Conc.**

Utilizado para a técnica de caracterização de espectroscopia no UV-VIS. As amostras foram analisadas em solução de CHCl_3 .

- Espectrofotômetro de Fluorescência - **Varian, modelo Eclipse.**

Equipamento utilizado para as medidas de fluorescência de soluções poliméricas. As amostras utilizadas foram as mesmas utilizadas para as medidas de UV-VIS. Os valores de excitação foram tirados como máximos da curva de UV-VIS obtido anteriormente.

- Calorímetro Diferencial Exploratório - **DSC50 da Shimadzu.**

Para as medidas de temperatura de transição vítrea dos copolímeros sintetizados utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). O calorímetro foi calibrado com índio (temperatura de fusão $156,4^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 6,8 \text{ cal g}^{-1}$). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 300°C .

- Centrífuga – **FANEM, Modelo Excelsa II 206 BL.**

A centrífuga foi utilizada para a separação de particulados e materiais não solubilizado da solução polimérica, a fim de obter filmes poliméricos mais homogêneos. As condições de uso do equipamento foram: 3500 rpm, 5 min de rotação, 30 s de aceleração e 30 s de freagem.

- Ultrassom – **Unique, modelo Ultrasonic Cleaner USC-1800^a.**

O banho de ultrassom foi usado para impedir a formação de precipitados na solução polimérica. As amostras foram deixadas durante uma hora no banho a 40°C .

- Perfilômetro – **Tencor, modelo Alpha Step 500.**

O perfilômetro foi utilizado para a medida de espessura dos filmes poliméricos.

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) - **Phillips, Modelo XL-30.**

Para a caracterização por microscopia eletrônica utilizou-se suportes de alumínio, onde foram colocados os substratos de vidro com filmes poliméricos depositados sobre eles. Uma fina camada de ouro de foi depositada sobre os filmes.

- Plasma de oxigênio – **Plasma Technology** modelo: Plasma Lab TTL.

Plasma de oxigênio - utilizado para a limpeza da superfície do ITO.

- *Spinner* – **Specialty Coating Systems, modelo P6000 SPIN COATER.**

Este equipamento foi utilizado para a deposição do filme polimérico sobre o substrato.

- Evaporadora: **Varian**.

Na evaporadora os eletrodos de alumínio são depositados sobre os filmes poliméricos. Para tanto se utiliza um vácuo de 10^{-5}

- Colorímetro - **Minolta, modelo CS100A**.

As medições da luminância dos PLEDs e das coordenadas x e y da cor emitida pelo dispositivo são feitas através do colorímetro.

- Espectroradiômetro - **Ocean Optics, modelo HR 2000+**.

O espectroradiômetro faz as medições de EL dos dispositivos, e fornece a faixa de comprimento de onda que o PLED emite luz.

- Fonte - **Keithley Série 2410**.

Através desse equipamento uma tensão é aplicada ao PLED e a corrente que passa pelo dispositivo é medida.

3.3 Procedimentos

A parte experimental foi separada nas seguintes etapas: síntese e caracterização dos copolímeros estatísticos RBPV-DODM-PPV, estudo dos parâmetros de deposição dos filmes poliméricos, fabricação e caracterização elétrica e óptica dos PLEDs.

3.3.1 Síntese dos copolímeros estatísticos

A síntese dos copolímeros foi realizada usando as etapas descritas a seguir:

- **Recristalização do tereftaldeído e do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído:**

A recristalização foi realizada em etanol e metanol, respectivamente, para a purificação do tereftaldeído e do 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído. Foram obtidos valores de rendimento de recristalização de 77 % para o tereftaldeído e de 84 % para o 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído.

- **Secagem de solventes:**

Clorofórmio e DMF foram secos em peneira molecular ativada para retirar traços de umidade. Etanol e isopropanol foram secos por refluxo com magnésio e posterior destilação.

- **Síntese do monômero 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano (Figura 32):**

A uma mistura de 11,009 g (0,061 mol) de seringaldeído e 5,6 mL (8,221 g) de dibromooctano solubilizados em 150 mL de DMF seco, foram adicionados 4,177 g (0,030 mol) de carbonato de potássio em pequenas porções. A reação foi mantida sob agitação a 94 °C, em refluxo e atmosfera inerte (N₂) por 24 hs. A mistura foi diluída em 2 L de água destilada gelada e o precipitado orgânico branco foi separado por filtração a vácuo, obtendo 10,848 g (75,66 %) de monômero. Após recristalização em etanol e secagem em estufa a vácuo, foram obtidos 9,734 g e um rendimento de 67,89 %.

Figura 32 – Reação de síntese do monômero 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano

- **Síntese do dicloreto de 1,4 – bis (trifenilfosfôniometil) benzeno (Figura 33)**

Foram adicionados 46,486 g (0,177 mol) de trifenilfosfina e 15,525 g (0,088 mol) de 1,4-bis(clorometil)benzeno em 150 mL de xileno. A solução foi mantida agitada em 140 °C, com refluxo e atmosfera de nitrogênio durante 24 hs. O produto final foi filtrado sob vácuo e lavado com xilol e hexano. Foram obtidos 50,536 g (81,5 %). O

material foi recristalizado em etanol e éter e deixado secar em vácuo, produzindo-se 50,325 g (81,16 %) do sal de fosfônio.

Figura 33 – Reação de síntese do monômero dicloreto de 1,4 – bis (trifenilfosfônioetil) benzeno

3.3.1.1 Síntese dos copolímeros RBPV-DODM-PPV

Os copolímeros estatísticos foram sintetizados pela reação de policondensação do dicloreto de 1,4(metiltrifenilfosfônio)benzeno (**3**) com o 1,4-tereftaldeído (**1**) e o 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano (**2**) (Figura 34), a partir de diferentes proporções X:Y dos comonômeros (**1**) e (**2**), respectivamente. Por exemplo, o copolímero randômico **R37** foi sintetizado com uma proporção de 0,3:0,7 entre os monômeros (1) e (2).

Figura 34 – Esquema da síntese dos copolímeros estatísticos R37, R55 e R73.

3.3.1.2 Síntese do copolímero R37

Para obter o copolímero **R37** com proporção 0,3:0,7 entre os comonômeros **1** e **2** foram adicionados 0,215 g (1,6 mmol) de **1**, 1,776 g (3,74 mmol) de **2** e 3,739 g (5,35 mmol) de **3**, em uma solução 3:1 de propanol-2/clorofórmio. A solução permaneceu em agitação em atmosfera de nitrogênio por 24 horas. No início do processo foram adicionados lentamente 0,299 g de Na em 3,74 mL de propanol anidro. O produto final da reação foi lavado com solução 3:1 de etanol e água, em abundância, para retirar os monômeros que não reagiram, oligômeros e sais. O polímero resultante foi separado por centrifugação e secado em estufa a vácuo a uma temperatura de 40 °C. Foram adicionados 5 mL de solução de ácido clorídrico a 2 %. O produto final foi coletado e lavado novamente com etanol e água (3:1) para remover os subprodutos óxido de trifenilfosfina e NaCl. O material foi seco em estufa a vácuo, obtendo-se 0,528 g (52,83 %) do polímero **R37**. A isomerização do produto para a configuração trans foi realizada em tolueno sob refluxo durante 4 hs na presença de uma quantidade catalítica de iodo. O tolueno foi removido por evaporação a vácuo e o produto sólido resultante foi dissolvido em 10 mL de clorofórmio e purificado por precipitação em 70 mL de etanol 90%. Após a separação, o material foi seco em estufa a vácuo durante uma semana e foi obtida uma massa de 0,528 g (52,83%).

3.3.1.3 Síntese dos copolímeros R55 e R73

As sínteses dos copolímeros randômicos **R55** e **R73** seguiram a mesma rota do copolímero **R37**, com mudança da proporção entre os monômeros **1** e **2**. Além disso, na polimerização do **R55** foi adicionado ao meio reacional etanóxido de sódio no lugar do propanóxido de sódio.

A Tabela 1 mostra as massas dos monômeros utilizadas nas polimerizações, a massa dos polímeros obtidos e os rendimentos das reações.

Tabela 1 - Massas dos monômeros utilizados, massas dos copolímeros e rendimentos das reações.

	m_{Mon 1}	m_{Mon 2}	m_{Mon 3}	m_{Cop}	Rendimento
R37	0,215g	1,775g	3,739g	0,528g	52,83%
R55	0,562g	1,988g	5,859g	2,499g	79,75%
R73	0,315g	0,477g	2,337g	0,558g	37,82%

3.3.2 Caracterização Química e Física dos copolímeros

Os polímeros sintetizados foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Ressonância magnética (RMN), espectroscopia de Infravermelho, espectroscopia de UV-visível e Fluorescência, calorimetria diferencial exploratória (DSC) e cromatografia de permeação a gel (GPC).

3.3.3 Estudos dos parâmetros de obtenção dos filmes poliméricos

Este estudo foi realizado visando descobrir as melhores condições para se obter filmes adequados para a construção dos PLEDs. Os parâmetros de deposição dos filmes que foram avaliados neste estudo foram:

- Concentração da solução
- Tipo de solvente utilizado
- Volume da solução depositada sobre o substrato
- Tratamento superficial do ITO
- Velocidade de rotação do spinner
- Tempo de rotação do spinner
- Tratamento térmico do filme polimérico

3.3.3.1 Preparação das soluções poliméricas

As soluções poliméricas foram preparadas com diferentes concentrações (Tabela 2) em clorofórmio ou triclorobenzeno espectrométrico. As soluções foram filtradas em membranas de 0.45 μm e colocadas em um banho de ultra-som durante uma hora.

3.3.3.2 Deposição dos filmes poliméricos

Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro ou de ITO. O substrato foi preso por vácuo a um equipamento rotatório (spinner) e um volume da solução polimérica foi depositado sobre o substrato. Iniciou-se a rotação, e a solução foi espalhada sobre ele formando um filme. As amostras foram submetidas a um tratamento térmico.

A Tabela 2 apresenta os parâmetros de obtenção dos filmes poliméricos.

Tabela 2 – Parâmetros de obtenção dos filmes poliméricos.

Área do Substrato	Tratamento ITO	Solvente	Concentração	Volume	Tempo de espera	Velocidade	Tempo de rotação	Tratamento térmico
1,0x1,0 cm²	Sem tratamento	CHCl₃	1%	50 uL	0 s	1200 rpm	30 s	35 °C 1 h
			2%	80 uL	15 s	1500 rpm		35 °C 48 h
			3%		30 s			
2,3x2,3 cm²	Sem tratamento	CHCl₃	1%	200 uL	0 s	300 rpm	30 s	55 °C 1 h
	Plasma de O₂	TCB		400 uL		500 rpm		

3.3.3.3 Caracterização dos filmes poliméricos

A espessura do filme polimérico foi medida por perfilometria. A morfologia do filme foi observada através das técnicas de microscopia ótica e microscopia de varredura eletrônica (MEV).

3.3.4 Fabricação dos dispositivos PLEDs

Os PLEDs foram fabricados com a estrutura ITO/PEDOT/RBPV/Al, utilizando os copolímeros estatísticos sintetizados RBPV-DODM-PPV como camada emissiva e o PEDOT como camada injetora de lacunas (HTL) entre o ITO e a camada do copolímero estatístico. Também foram construídos dispositivos com camada transportadora de elétrons (ETL) entre a camada emissora e os eletrodos de Al. A Figura 35 mostra a arquitetura dos dispositivos simples e com ETL.

Figura 35 – a) Arquitetura do PLED simples e b) Arquitetura do PLED com ETL.

A fabricação dos PLEDs é constituída das seguintes etapas:

3.3.4.1 Preparação dos substratos

Foram utilizados substratos de vidro coberto com ITO nas dimensões de $2,3 \times 2,3 \text{ cm}^2$ para a fabricação dos PLEDs (Figura 36a). Para delimitar os eletrodos de ITO uma máscara com fita adesiva foi confeccionada (Figura 36b). A corrosão úmida do ITO para a formação dos eletrodos foi realizada com solução de HCl e pó de zinco.

Figura 36 – a) Substrato de ITO; b) substrato de ITO com máscara e c) Eletrodos de ITO sob vidro formadas após a corrosão úmida.

Foi feita uma lavagem do substrato com água destilada corrente e, após a secagem, a máscara de fita adesiva foi cuidadosamente removida. A superfície do substrato foi pré-lavada com acetona para a retirada de possíveis resíduos da máscara.

3.3.4.2 Limpeza dos substratos

Para a limpeza das superfícies dos substratos de vidro com os eletrodos de ITO foi utilizado um processo com as seguintes etapas:

- Lavagem em tricloroetileno a 80 °C por 10 minutos;
- Lavagem em acetona a 80 °C por 10 minutos;
- Enxágüe em água deionizada por 10 minutos;
- Banho em ultra-som com água deionizada por 10 minutos;
- Lavagem em álcool isopropílico a 80 °C por 10 minutos para secagem.

Esse processo é utilizado para eliminar gorduras e particulados do substrato e é muito usado pelo Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Sistemas Eletrônicos para este propósito.

3.3.4.3 Tratamento da superfície do ITO

As lâminas de ITO foram submetidas a um tratamento superficial com plasma de oxigênio para aumento da eficiência da injeção de portadores. As condições de processo do tratamento superficial por plasma foram:

- Vazão do gás: 50 sccm
- Pressão na câmara: 100 mtorr
- Potência do gerador de RF (Rádio Frequência): 100 watts
- Temperatura da câmara: 20 °C
- Tempo de tratamento: 10 minutos

Este processo foi realizado no Laboratório de Microeletrônica (LME) do Departamento de Sistemas Eletrônicos.

3.3.4.4 Preparação da solução polimérica

Para a fabricação dos PLEDs foram preparadas soluções de 1% e 2% em triclorobenzeno (TCB) espectrométrico do polímero **R37**, **R55** e **R73**. Em alguns casos as soluções foram colocadas em centrífuga a 3000 rpm por 5 min para a precipitação de partículas.

Após a filtração em membranas de 0,45 μm , as soluções foram acondicionadas em tubos de vidro, protegidas da luz com papel alumínio e foram submetidas a um banho de ultra-som por 1 h.

3.3.4.5 Deposição do filme de PEDOT

O filme de PEDOT foi depositado sobre os substratos com ITO pelo método de espalhamento rotativo (*spin-coating*) utilizando uma rotação de 3000 rpm por 30 s.

A lâmina é presa a vácuo no “chuck” (cabeça rotativa) do *Spinner*. Utilizando uma pipeta de 500 μL , a solução de PEDOT em água foi adicionada no centro da lâmina até recobrir toda a superfície do substrato. O excesso de solução foi removido durante o processo de rotação (Figura 37a).

Uma decapagem do PEDOT foi realizada com água nas bordas do substrato para liberar os contatos de ITO e para liberar a área dos contatos metálicos a serem depositados nas etapas seguintes (Figura 37b).

Figura 37 - a) Deposição do filme de PEDOT; b) Filme de PEDOT decapado nas bordas, liberando os eletrodos de ITO

As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em estufa a vácuo por 15 min a 100 °C, para a evaporação de todo o solvente (H_2O) do filme polimérico.

3.3.4.6 Deposição da camada emissiva

A camada emissiva foi depositada sobre o filme de PEDOT por *spin-coating*. Um volume da solução do polímero estatístico (Tabela 3) foi depositado em toda a superfície da amostra. O *spinner* foi rotacionado a uma velocidade de rotação de 1500 rpm durante 30 s.

A camada emissiva foi decapada com o solvente, segundo a geometria da Figura 38, e a amostra foi colocada em estufa a vácuo durante 1 h a uma temperatura de 56 °C, para a completa evaporação do solvente.

Figura 38 – a) Filme do copolímero estatístico RBPV-DODM-PPV; b) Filme de RBPV-DODM-PPV decapado com os eletrodos de Al liberados.

3.3.4.7 Camada transportadora de elétrons

Para aumentar o rendimento dos PLEDs, foi depositada sobre a camada emissiva uma camada transportadora de elétrons (ETL) em alguns dispositivos. Na evaporadora, o material da ETL foi colocado em cadinho de molibdênio e foi evaporado sobre a camada emissiva (Figura 39).

Figura 39 – Deposição da camada de ETL.

3.3.4.8 Evaporação dos eletrodos metálicos.

Os eletrodos de alumínio foram depositados usando uma evaporadora de alumínio, com um vácuo da ordem de 10^{-5} mbar. No cadinho de molibdênio foram adicionados 3 cm de alumínio ($\phi = 0,5$ mm) com alto grau de pureza (99,999%). A taxa de evaporação do alumínio foi de, aproximadamente, $1 \text{ \AA/s}$, formando um filme da ordem de 60 nm (Figura 40).

Para formar os eletrodos de Al foi usado uma máscara mecânica de cobre (ou latão) de 0,3 mm de espessura. Essa máscara possui quatro janelas retangulares vazadas, onde o Al é depositado sobre a ETL.

Figura 40 – Deposição dos eletrodos de Al.

3.3.4.9 Encapsulamento dos dispositivos

Logo após a deposição do Al, em atmosfera de Argônio, o dispositivo foi encapsulado utilizando placa de vidro com geometria de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ e cola epóxi como selante. Um tempo de 10 minutos são necessários para a secagem do selante. Como a área da placa de vidro é menor que a do substrato com ITO, os contatos de ITO e Al ficam expostos para medidas elétricas e ópticas.

3.3.4.10 Armazenagem dos dispositivos

Os PLEDs foram acondicionados em “sachets” de alumínio e sob vácuo, para sua proteção contra raios UV e visível e contra o oxigênio, respectivamente, visando impedir sua rápida degradação. A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados na montagem dos dispositivos. E a Figura 41 mostra as dimensões do PLED construído neste experimento.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados na montagem dos dispositivos.

	Solução polimérica	PEDOT	PPV	Camada Transp. Elétrons (ETL)	Al
R73 P1-P5	2%	400mL	400mL	-----	50 nm
R73 P6-P7	2%, ultrassom 1h	400mL	200mL	BPBD 100nm	50 nm
R73 P8-P9	2%, centrifugação ultra-som 1h	400mL	200mL	BPBD 100 nm	50 nm
R55 P1-P3	1%, centrifugação ultra-som 1h	500mL	200 mL	BPBD 200 nm	50 nm
R37 P1-P2	1%, centrifugação ultra-som 1h	500mL	200 mL	Alq 3	50 nm

Figura 41 – Dimensões do PLED construído

3.3.5 Caracterização elétrica

Para caracterização elétrica, provadores foram utilizados para posicionar os terminais do equipamento Source Meter Keithley Série 2410 no anodo (ITO) e no catodo (eletrodos de Al).

Os dispositivos foram submetidos a diversas tensões diretas e foram observadas as correntes resultantes. A partir das curvas I vs V foram calculadas as densidades de corrente e os gráficos de log também foram avaliados.

3.3.6 Caracterização Óptica

Estando o PLED devidamente polarizado foi observado o espectro de EL para caracterizar a sua intensidade luminosa em função do comprimento de onda. Também foi utilizado o equipamento Minolta para determinar a luminância total do PLED sob determinada polarização e as coordenadas x e y do CIE.

Figura 42 - Imagem dos equipamentos de caracterização elétrica e óptica dos PLEDs.

A partir da luminância e da densidade de corrente foi calculada a eficiência luminosa do dispositivo, utilizando a seguinte equação:

$$Eficiência\ lu\ min\ osa = \frac{Lx\pi}{JxV} \quad (Lm / W)$$

sendo:

L = luminância (cd/m²)

J = densidade de corrente (A/m²)

V = Tensão (V)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das sínteses e das técnicas de caracterização dos polímeros são abordados e discutidos primeiramente. Também são mostradas as estruturas mais prováveis dos polímeros randômicos, obtidas por cálculos estatísticos. Logo em seguida, os resultados da caracterização por perfilometria, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura dos filmes poliméricos são apresentados. A caracterização elétrica e ótica, isto é, as curvas de densidade de corrente por tensão e de luminância, as curvas de eficiência luminosa e de eletroluminescência (EL) dos dispositivos encontram-se no final deste capítulo.

Foram sintetizados três polímeros com as seguintes proporções x:y entre os monômeros tereftaldeído (**1**) e 1,8-bis(4-formil-2,6-dimethoxifenoxi)octano (**2**) (Figura 34 pg 3-6):

R37 x = 0,3 y = 0,7

R55 x = 0,5 y = 0,5

R73 x = 0,7 y = 0,3

sendo:

x ... a proporção do tereftaldeído

y = x-1 ... a proporção do 1,8-bis(4-formil-2,6-dimethoxifenoxi)octano.

4.1 Rendimentos

Segundo a literatura “os rendimentos das sínteses de PPV são tipicamente altos – aproximando-se de 100% para alguns derivados”⁴⁶. No entanto, o que foi observado é que, em sua maioria, as reações com bom rendimento referem-se quase que estritamente a derivados de PPV com comprimento de conjugação definido. Nestes derivados os segmentos conjugados possuem graus de conjugação constante. Nesse trabalho, porém, os segmentos distribuídos na cadeia polimérica possuem diferentes graus de conjugação, isto é, diferentes comprimentos.

Gan e colaboradores⁶⁰ sintetizaram copolímeros derivados de PPV semelhantes, com diferentes proporções dos monômeros e obtiveram rendimentos da ordem de 20%, inferiores aos alcançados no presente trabalho.

A Tabela 4 apresenta as massas moleculares médias, os graus de polimerização e as polidispersividades e os rendimentos da polimerização observados para os polímeros sintetizados.

Tabela 4 - Massas moleculares médias, graus de polimerização, polidispersividades e rendimento dos polímeros sintetizados.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PD (M_w/M_n)	Rendimento
R37	2,41x10 ³	8,1x10 ³	3,37	52,8%
R55	1,52x10 ³	2,93x10 ³	1,92	79,8%
R73	1,56x10 ³	3,15x10 ³	2,02	37,8%

4.2 Solubilidade

De acordo com Klavetter e colaboradores⁴⁶, que sintetizaram copolímeros estatísticos similares, somente copolímeros com mais de 40% de grupos flexíveis conectados à cadeia são realmente solúveis em solventes comuns, como clorofórmio, diclorometano, etc.

No presente trabalho o polímero **R37** solubilizou-se em vários solventes orgânicos, sendo o **R55** e o **R73** gradativamente menos solúveis. O melhor solvente foi o triclorobenzeno (TCB), até concentrações de 1%. A dificuldade na solubilização desses polímeros é devido à maior proporção de blocos rígidos na cadeia, levando à sobreposição das cadeias adjacentes pelo efeito de empilhamento dos segmentos conjugados aromáticos e ao impedimento da entrada do solvente entre as cadeias.

4.3 Análise de cromatografia de permeação a gel (GPC)

Os resultados do GPC mostram que as massas molares relativas dos copolímeros estavam na faixa de 2930-8100 g/mol. Valores entre 3.000-10.000 g/mol são considerados baixos pela literatura ⁶¹.

A maior massa molar foi obtida para o polímero **R37**. Há, porém, uma grande polidispersividade ao redor do valor médio da massa molecular, indicando a presença de cadeias de diferentes comprimentos. O resultado é atribuído à maior solubilidade no meio reacional devido à maior proporção de blocos alifáticos da cadeia.

O uso de propanol-2 como co-solvente na polimerização exigiu uma temperatura de reação controlada entre 30 e 40 °C. Foi observado que, nestes casos, havia uma dificuldade de manter o meio reacional básico, mesmo com a adição subsequente de propanóxido ou etóxido de sódio. Ao final das reações, nesses casos era necessário adicionar pouca ou nenhuma solução de HCl para acidificar a reação pois estavam neutras. A explicação para isso é que, provavelmente, a base está reagindo com o HCl, formado a partir do clorofórmio, o que neutraliza a base que é adicionada posteriormente. Essa neutralização do meio impede a formação da ilida e, conseqüentemente, obtêm-se baixas massas molares nas polimerizações.

O problema de pH do meio reacional foi mais evidente na polimerização do **R55**. O alto rendimento observado para o **R55**, em conjunto com a sua baixa massa molar e um valor de PD de 1,92, indica formação de cromóforos limitada e pouca variação no comprimento médio das cadeias formadas.

A massa molar do R73 ficou reduzida, pois, durante o crescimento de suas cadeias, sua solubilidade no meio reacional foi diminuindo devido ao aumento da conjugação, levando à precipitação precoce das cadeias. Yang e colaboradores⁶² observaram o mesmo efeito de redução da massa molar de polímeros formados em reações similares.

4.4 Cálculos Probabilísticos

O trabalho com copolímeros estatísticos exigiu alguns cálculos probabilísticos visando obter a composição mais provável desses materiais, em termos de segmentos cromóforos. Para facilitar o entendimento, foram nomeados os constituintes das unidades repetitivas (meros) da seguinte maneira:

A = derivado do tereftaldeído

B = derivado do 1,8-bis(4-formil-2,6-dimethoxifenoxi)octano

C = derivado do sal de fosfônio

A partir da razão x:y dos constituintes A e B, foram calculadas as massas moleculares dos possíveis segmentos. Considerando que, para determinada proporção de A e B, há diversas possibilidades de permutação entre A, B e C, pode ocorrer a formação de diversos segmentos com diferentes graus de conjugação n . Os meros [AC] e [BC] podem se agrupar segundo o esquema apresentado na Figura 43.

Ou seja,

$[AC]_x[BC]_y$.

Figura 43 – Esquema da distribuição dos meros [AC] e [BC] nas cadeias poliméricas.

Observa-se que os segmentos conjugados sempre são seguidos de um segmento alifático, referente ao 1,8-bis(4-formil-2,6-dimethoxifenoxi)octano ou constituinte **B** (Figura 44).

As massas moleculares médias dos segmentos conjugados foram calculadas a partir das massas moleculares dos meros [AC] e [BC] nas devidas proporções, de acordo com a equação:

$$(1) \quad M_0 = (x \cdot M_{[AC]} + y \cdot M_{[BC]}), \quad \text{onde } y = 1-x$$

Sendo:

$$M_{[AC]} = 204,28 \text{ g/mol}$$

$$M_{[BC]} = 544,74 \text{ g/mol}$$

Os diversos segmentos formados nas cadeias possuem diferentes graus de conjugação n . O número de unidades de fenileno-vinileno (PV) foi chamada de número de conjugação n' , conforme esquema mostrado na Figura 44, sendo, portanto, o grau de conjugação n igual a:

$$(2) \quad n = n' + 1 \frac{1}{2} \text{ PV}$$

Figura 44 – Esquema de um segmento de grau de conjugação $n = n' \text{ PV} + 1 \frac{1}{2} \text{ PV}$.

Considerando para n' somente as unidades de PV sem substituintes, segundo a Figura 43, há duas unidades de PV no mero AC e uma unidade de PV no mero BC. Portanto:

$$(3) \quad n' = 2.X + 1.Y$$

A seguir, estão descritas as diversas possibilidades de permutação entre os meros AC e BC para as três proporções utilizadas neste trabalho, a massa molecular média das cadeias para um número mínimo de segmentos conjugados, representativo da proporção $x:y$, além da distribuição probabilística dos segmentos nas cadeias e dos números de conjugação máxima dos segmentos.

4.4.1 Copolímero com a proporção $x:y = 0,3:0,7$ **Tabela 5 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.**

Nº de permutações	Combinações Possíveis	Distribuição de n' $n' = 2.X + 1.Y$	
		$n' = 7$ 6. ($n' = 1$)	$nt' = 7 + 6.1$ $nt' = 13$
7	$1[AC]_3[BC]_1 + 6[BC]_1$		
42	$1[AC]_2[BC]_1 + 1[AC]_1[BC]_1 + 5[BC]_1$	$n' = 5$ $n' = 3$ 5. ($n' = 1$)	$nt' = 5 + 3 + 5.1$ $nt' = 13$
35	$3[AC]_1[BC]_1 + 4[BC]_1$	3. ($n' = 3$) 4. ($n' = 1$)	$nt' = 3.3 + 4.1$ $nt' = 13$

Na Tabela 5 pode ser observado que as proporções entre os blocos [AC] e [BC] obedecem a razão $x:y$ entre os constituintes A e B, isto é, três blocos [AC] para sete blocos [BC].

A massa molecular média dos segmentos possíveis formados foi de 632,29 g/mol. A densidade mínima de segmentos na cadeia que representa a proporção 3:7 dos comonomeros A e B foi de sete segmentos conjugados e o número total de unidades de PV característico foi de $n_t' = 13$. A proporção de segmentos conjugados com maior probabilidade de ser encontrada nas cadeias (destaque na Tabela 5) foi de: cinco segmentos de $n' = 1$, um segmento de $n' = 3$ e um segmento de $n' = 5$, distribuídos aleatoriamente. O número de conjugação médio n' das cadeias foi 1,86, calculado a partir das proporções entre os diversos segmentos.

As cadeias poliméricas obtidas no **R37** possuem em média os seguintes segmentos de máxima conjugação: $[AC]_1[BC]_1$ e/ou $[AC]_2[BC]_1$. Ou seja, números máximos de conjugação n' estão, em média, entre 3 e 5, o que equivale a uma grau de conjugação máximo entre $4 \frac{1}{2}$ PV e $6 \frac{1}{2}$ PV, pela equação (2).

4.4.2 Copolímero com a proporção x:y = 0,5:0,5

A Tabela 6 apresenta as combinações possíveis dos segmentos conjugados na cadeia do copolímero **R55**. A massa molecular média dos segmentos obtida foi de 749,02 g/mol.

Tabela 6 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.

Nº de permutações	Combinações Possíveis	Distribuição de n'	
		n' = 2.X + 1.Y	
5	1[AC] ₅ [BC] ₁ + 4[BC] ₁	n' = 11 4. (n' = 1)	nt' = 11 + 4.1 nt' = 15
20	1[AC] ₄ [BC] ₁ + 1[AC] ₁ [BC] ₁ + 3[BC] ₁	n' = 9 n' = 3 3. (n' = 1)	nt' = 9 + 3 + 3.1 nt' = 15
20	1[AC] ₃ [BC] ₁ + 1[AC] ₂ [BC] ₁ + 3[BC] ₁	n' = 7 n' = 5 3. (n' = 1)	nt' = 7 + 5 + 3.1 nt' = 15
30	1[AC] ₃ [BC] ₁ + 2[AC] ₁ [BC] ₁ + 2[BC] ₁	n' = 7 2. (n' = 3) 2. (n' = 1)	nt' = 7 + 2.3 + 2.1 nt' = 15
30	2[AC] ₂ [BC] ₁ + 1[AC] ₁ [BC] ₁ + 2[BC] ₁	2. (n' = 5) n' = 3 2. (n' = 1)	nt' = 2.5 + 3 + 2.1 nt' = 15
20	1[AC] ₂ [BC] ₁ + 3[AC] ₁ [BC] ₁ + 1[BC] ₁	n' = 5 3. (n' = 3) n' = 1	nt' = 5 + 3.3 + 1 nt' = 15
1	5[AC] ₁ [BC] ₁	5. (n' = 3)	nt' = 5.3 nt' = 15

A distribuição mínima representativa da proporção 5:5 dos constituintes A e B foi de cinco segmentos conjugados por cadeia e o número total de unidades de PV característico foi de $n_t' = 15$. Há uma maior probabilidade de obtermos cadeias com dois segmentos de $n' = 1$, dois segmentos de $n' = 3$ e um segmento de $n' = 7$ ou dois segmentos de $n' = 1$, um segmento

de $n' = 3$ e dois segmentos de $n' = 5$, distribuídos aleatoriamente. Além disso, em média o número de conjugação n' foi de 3.

Para o **R55**, obtemos, em média, os segmentos de máxima conjugação $[AC]_2[BC]_1$ e $[AC]_3[BC]_1$. Portanto, os números máximos de conjugação n' obtidos foram em média entre 5 e 7, equivalendo a um máximo grau de conjugação entre $6 \frac{1}{2}$ PV e $8 \frac{1}{2}$ PV, segundo a equação (2).

4.4.3 Copolímero com a proporção $x:y = 0,7:0,3$

A Tabela 7 mostra os resultados das combinações possíveis dos meros para o copolímero **R73**. A massa molecular média dos segmentos possíveis foi de 1021,39 g/mol. A distribuição mínima representativa da proporção 7:3 dos constituintes A e B foi de três segmentos conjugados na cadeia e o número total de unidades de PV característico foi de $n_t' = 17$. Observa-se a possibilidade de diversas distribuições de segmentos nas cadeias e o número de conjugação foi de 5,67, em média.

As cadeias poliméricas do **R73** possuem em média segmentos de máxima conjugação $[AC]_4[BC]_1$ e/ou $[AC]_5[BC]_1$. Portanto, em média, o número máximo de conjugação n' obtido situa-se entre 9 e 11, o que equivale a um grau de conjugação máximo de $10 \frac{1}{2}$ PV e $12 \frac{1}{2}$ PV, segundo a equação (2).

Tabela 7 - Combinações dos meros possíveis e distribuição de n' nas cadeias. Em destaque a combinação de maior probabilidade.

Nº de permutações	Combinações Possíveis	Distribuição de n' $n' = 2.X + 1.Y$
3	$1[AC]_7[BC]_1 + 2[BC]_1$	$n' = 15$ 2. ($n' = 1$)
6	$1[AC]_6[BC]_1 + 1[AC]_1[BC]_1 + 1[BC]_1$	$n' = 13$ $n' = 3$ $n' = 1$
6	$1[AC]_5[BC]_1 + 1[AC]_2[BC]_1 + 1[BC]_1$	$n' = 11$ $n' = 5$ $n' = 1$
3	$1[AC]_5[BC]_1 + 2[AC]_1[BC]_1$	$n' = 11$ 2. ($n' = 3$)
6	$1[AC]_4[BC]_1 + 1[AC]_3[BC]_1 + 1[BC]_1$	$n' = 9$ $n' = 7$ $n' = 1$
6	$1[AC]_4[BC]_1 + 1[AC]_2[BC]_1 + 1[AC]_1[BC]_1$	$n' = 9$ $n' = 5$ $n' = 3$
3	$1[AC]_3[BC]_1 + 2[AC]_2[BC]_1$	$n = 7$ 2. ($n' = 5$)
3	$2[AC]_3[BC]_1 + 1[AC]_1[BC]_1$	2. ($n' = 7$) $n' = 3$

A Figura 45 mostra as probabilidades de formação de segmentos com determinado grau de conjugação para as três proporções x:y usadas.

Pela Figura 45, há uma probabilidade máxima de formação de segmentos de $2 \frac{1}{2}$ unidades de PV para todas as três proporções, porém, a probabilidade de encontrar segmentos com graus maiores de conjugação aumenta com o crescimento de x em relação a y na reação.

Figura 45 - Probabilidade de obtenção de segmentos com determinado grau de conjugação.

Para calcular o grau de polimerização foi utilizada a equação:

$$(4) \quad x = \frac{M}{M_0},$$

para M_0 , foi usada a massa molecular média dos meros calculados para cada proporção e para M , as massas moleculares médias experimentais.

Foram encontrados os seguintes graus de polimerização, conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - Massas moleculares médias dos segmentos conjugados, massas moleculares médias M_n e M_w dos copolímeros, graus de polimerização x_n e x_w .

	M_0 (g/mol)	M_n (g/mol)	x_n	M_w (g/mol)	x_w	Nº de segmentos conjug. característico de x:y
R37	632,29	$2,41 \times 10^3$	3,81	$8,1 \times 10^3$	12,81	7
R55	749,02	$1,52 \times 10^3$	2,03	$2,93 \times 10^3$	3,91	5
R73	1021,39	$1,56 \times 10^3$	1,53	$3,15 \times 10^3$	3,08	3

O grau de polimerização x_w do **R73** indica a formação de oligômeros com três segmentos conjugados, o valor mínimo característico esperado. O **R55** sintetizado obteve grau de polimerização x_w aproximadamente 4, abaixo do mínimo característico esperado.

O resultado do grau de polimerização x_w do **R37** indica cadeias com aproximadamente 13 segmentos, quase duas vezes o mínimo representativo esperado.

Esses resultados mostram maior massa molecular do **R37**. O polímero **R73** obteve um grau de polimerização reduzido, porém, representativo, o que permite estudar as suas propriedades de transferência de energia. O grau de polimerização do **R55** foi insuficiente para um estudo mais preciso do processo de transferência de energia, que depende dos diferentes segmentos conjugados distribuídos ao longo da cadeia.

4.5 Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Os resultados da análise de DSC (Figura 46) mostraram que as temperaturas de transição vítrea (T_g s) dos polímeros **R37** e **R73** são muito próximas das encontradas para o copolímero conjugado-não-conjugado CNCP ($T_g = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$), sintetizados por Karaz⁶³, contendo blocos conjugados com $2\frac{1}{2}$ unidades de PV interespaçado por blocos flexíveis de oito metilenos. Isso revela uma maior probabilidade de encontrarmos blocos conjugados com $2\frac{1}{2}$ unidades de PV, ou seja, $n = 1$, nos copolímeros estatísticos sintetizados.

A T_g do **R37** ($63,1\text{ }^{\circ}\text{C}$) mostrou-se inferior à T_g do **R73** ($70,1\text{ }^{\circ}\text{C}$), provavelmente devido à maior flexibilidade das cadeias do **R37**, com maior concentração de blocos flexíveis.

O baixo valor de T_g do polímero **R55** ($30,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) pode ser explicado pela presença de cadeias curtas no material. O **R73** não apresentou baixa T_g , apesar de apresentar também cadeias curtas, devido à maior proporção de segmentos conjugados, como citado anteriormente.

Figura 46 - Fluxo de calor em função da temperatura e Tgs dos copolímeros R37, R55 e R73.

4.6 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho

As análises dos espectros de infravermelho dos polímeros **R37**, **R55** e **R73** (Figura 47) revelaram a presença de picos com baixas intensidades em 1680 cm^{-1} , referente à vibração da ligação C=O, e em 1520 e 1580 cm^{-1} , referentes à vibração da ligação C=C, confirmando dados apresentados na literatura⁶⁴,

Foi encontrado um pico pouco acentuado em 960 cm^{-1} , correspondente à vibração de =C-H trans-vinílico, fora do plano, indicando a formação da dupla ligação vinílica durante as reações de polimerização e de isomerização. Considerando que nenhum reagente de partida possuía essa ligação, pode-se concluir que houve a formação do produto desejado.

A presença de pico em 1680 cm^{-1} , com valor de absorbância considerável, revela que ainda há certa concentração de dialdeído localizados nos finais das cadeias. Confirma-se, portanto, pelos resultados dos espectros de infravermelho, o reduzido grau de polimerização dos polímeros sintetizados.

Figura 47 – Espectro de infravermelho dos copolímeros R37, R55 e R73.

4.7 Caracterização por ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN dos copolímeros estatísticos foram comparados aos da literatura⁶³ para o copolímero CNCP contendo blocos conjugados definidos de 2 ½ unidades de PV alternados com blocos não-conjugados alifáticos de oito metilenos (Figura 48a). Os prótons comuns aos copolímeros sintetizados e ao copolímero da literatura⁶³ apresentaram os mesmos deslocamentos químicos (Tabela 9).

Figura 48 - (a) Segmento conjugado com 2 ½ unidades de fenileno-vinileno (PV)⁶³ e (b) segmento conjugado com 4 ½ unidades de fenileno-vinileno, ambos segmentos seguidos do bloco alifático de oito metilenos.

Figura 49 - Região dos espectros de RMN H dos polímeros R37, R55 e R73, referente aos picos de deslocamento dos hidrogênios localizados na região conjugada. O pico A2,6 refere-se aos hidrogênios nos anéis aromáticos substituídos.

Tabela 9 - Deslocamentos dos prótons de um copolímero de conjugação definida CNCP⁶³ (Figura 48a) e dos copolímeros estatísticos sintetizados.

Prótons	CNCP 2 ₈ (Karaz)	R37	R55	R73
H(A2,6)	6,74	6,74-6,75	6,72-6,74	6,72-6,74
H(B2,3,5,6)	7,50	7,51	7,49	7,49
H(V1)	7,04	7,04	7,03	7,04
H(V2)	7,02	7,04	7,03	7,04
H(M3,5)	3,90	3,91	3,91	3,89
H(X1)	3,99	3,99	3,98	3,98
H(X2)	1,77	1,75-1,78	1,74-1,77	1,74-1,76
H(X3)	1,47	1,40	1,39	1,38
H(X4)	1,38	1,40	1,39	1,38

Os gráficos presentes na Figura 49 mostram a área e os picos referentes aos prótons da região conjugada e aos prótons do anel aromático substituído H(A2,6). Com o aumento da

razão x:y na preparação dos copolímeros, há um acréscimo na área integrada relativa aos picos da região conjugada (referentes aos hidrogênios ligados aos anéis aromáticos B, C e D e às duplas vinílicas V1 a V4 (Figura 48a e b)) em relação à área do pico de hidrogênio do anel aromático substituído (Figura 49), mostrando que houve um aumento no comprimento médio das cadeias conjugadas.

Figura 50 – Esquema dos segmentos conjugados com n unidades de fenileno-vinileno (PV).

As unidades fenileno-vinileno (PV) se ligam de forma aleatória durante a reação de polimerização e, portanto, é possível obter segmentos conjugados com $2 \frac{1}{2}$, $4 \frac{1}{2}$, $6 \frac{1}{2}$,... unidades de PV (Figura 50). A probabilidade de encontrar segmentos de comprimento de conjugação maior aumenta com o acréscimo na proporção x:y utilizada no início das reações.

Sabendo-se que para cada segmento conjugado existe quatro prótons para o pico A(2,6) e $[(n' \times 6) + 2]$ prótons para os picos localizados entre 7,5 e 7,0 ppm (região conjugada), é possível calcular, a partir da proporção das áreas em relação ao número de prótons, o número de conjugação médio dos segmentos n' :

$$\text{R37: } \frac{4}{1,0} = \frac{(6n' + 2)}{8,4} \Rightarrow n'_{\text{exp}} = 5,3$$

$$\text{R55: } \frac{4}{1,0} = \frac{(6n' + 2)}{9,1} \Rightarrow n'_{\text{exp}} = 5,7$$

$$\text{R73: } \frac{4}{1,0} = \frac{(6n' + 2)}{11,5} \Rightarrow n'_{\text{exp}} = 7,3$$

Estes resultados demonstram quantas unidades de PV existem em média para cada segmento conjugado. É possível fazer uma relação da razão das massas moleculares, do segmento conjugado (M_0) e da cadeia do polímero (M_n e M_w), com a razão do grau de conjugação médio dos mesmos.

$$\frac{M_0}{M} = \frac{n'_{\text{exp}}}{n'_t}$$

A Tabela 10 apresenta os graus de conjugação médios dos segmentos (n'_{exp}) obtidos da análise de RMN e o graus de conjugação totais das cadeias poliméricas (nt'_{exp}) calculados a partir das massas moleculares M_0 , M_n e M_w de cada polímero. Também apresenta os dados de n'_{cal} e nt'_{cal} dos cálculos estatísticos e a relação em porcentagem entre os dados experimentais e os calculados, segundo a equação:

$$\% = \frac{nt'_{\text{exp}}}{nt'_{\text{cal}}}$$

Tabela 10 – Graus de conjugação médios dos segmentos e totais das cadeias poliméricas obtidos experimentalmente pela análise de RMN e por meio de cálculos estatísticos.

	n'_{exp}	N'_{cal}	M_0 (g/mol)	M_n (g/mol)	nt'_{exp}	M_w (g/mol)	nt'_w	nt'_{cal}	%n	%w
R37	5,3	1,86	632,29	2,4E3	20,20	8,1E3	67,90	13	1,55	5,22
R55	5,7	3	749,02	1,52E3	11,57	2,93E3	22,30	15	0,77	1,49
R73	7,3	5,67	1021,39	1,56E3	11,15	3,15E3	22,51	17	0,66	1,32

Os polímeros **R37** e **R55** apresentaram números de conjugação médios muito próximos. Isto foi verificado através dos resultados de fluorescência, muito semelhantes, mostrando que estes polímeros possuem cromóforos que emitem no mesmo comprimento de onda. O valor de n'_{exp} para o **R37** está acima do valor médio esperado pelos cálculos estatísticos ($n'_{cal} = 1,87$) e em um pouco acima dos valores máximos esperados (de 3 a 5). Para o **R55** n'_{exp} está também acima do médio calculado ($n'_{cal} = 3$) e também em torno dos valores máximos esperados (de 5 a 7) (ver seção 5.4.1 e 5.4.2). O polímero **R73** apresentou grau de conjugação médio ($n'_{exp} = 7,3$) maior que os outros polímeros, porém, abaixo do máximo esperado (de 9 a 13) e próximo do valor de n' médio (de 5 a 7).

Estes resultados confirmam os dados do gráfico de probabilidades (Figura 45), em que, quanto maior a razão de tereftaldeído (monômero A) na síntese, maior a probabilidade de encontrarmos segmentos de conjugação maiores. O fato do **R55** apresentar um grau de conjugação máxima próximo ao **R37** é explicado pelo reduzido crescimento de suas cadeias, já demonstrado anteriormente. Apesar de **R73** ter um crescimento reduzido, ele foi sintetizado a partir de uma maior proporção de x:y, o que lhe conferiu maior quantidade relativa de unidades de PV no segmento conjugado.

Pelos valores de nt'_{exp} e nt'_{cal} , é verificado que há uma quantidade de unidades de PV nas cadeias do copolímero randômico **R37** (%PVn = 1,55) maior que o esperado pelos cálculos estatísticos, o que não acontece com os copolímeros **R55** (%PVn = 0,77) e **R73** (%PVn = 0,66).

4.8 Caracterização por espectroscopia no Ultravioleta-visível

Os copolímeros **R37**, **R55** e **R73** sintetizados apresentaram máximos de absorção em 329 nm, 330 nm e 347 nm, respectivamente (Figura 51).

O aumento da proporção de x em relação à y nos copolímeros leva ao aumento da absorção em comprimentos de onda maiores, devido ao acréscimo de segmentos de menor *gap* na cadeia. Esse deslocamento para o vermelho é melhor observado no espectro do copolímero **R73**, devido à presença de segmentos de maior conjugação na cadeia.

Figura 51 - Espectros de absorção no U-Vis. dos copolímeros R37, R55 e R73, em solução de clorofórmio.

4.9 Caracterização por fluorescência

Todos os copolímeros apresentaram espectros de emissão com o mesmo máximo a 460nm (Figura 52). Contudo, a banda característica de cada polímero é deslocada para comprimentos de onda maiores de acordo com a concentração de tereftaldeído usada na polimerização.

Os ombros no espectro de emissão do **R73** demonstram a presença de segmentos de diversos graus de conjugação e, como ele possui uma maior proporção de segmentos de menor gap devido a maior proporção de tereftaldeído utilizada em sua síntese, observa-se um maior deslocamento para o vermelho de sua banda de emissão.

Como o copolímero **R55** teve um crescimento inferior, uma distribuição dos segmentos conjugados na cadeia, representativa da proporção x:y, não foi atingida, sendo observado um deslocamento reduzido de seu espectro para a região do vermelho.

Figura 52 - Espectros de PL dos copolímeros estatísticos R37, R55 e R73 em solução de clorofórmio.

A Figura 53 apresenta os espectros de absorção e de emissão dos polímeros em solução de triclorobenzeno (TCB). Observa-se um deslocamento para o vermelho do espectro de absorção do copolímero **R73** que apresentou um espectro com um máximo a 372 nm.

Também é observada uma progressão vibrônica em solução de TCB melhor definida do que em solução de clorofórmio. Segundo Cossiello, Akcelrud e Atvars⁶⁵, o efeito do solvente determina o comprimento de conjugação efetiva dos polímeros. Em solução de TCB, as macromoléculas se encontram mais estendidas e, portanto, com maior comprimento de conjugação, enquanto que em solução de clorofórmio, os polímeros se apresentam sob maiores forças de tensão angular, diminuindo o comprimento efetivo da conjugação.

Figura 53 - Espectros de Absorção e emissão dos copolímeros randômicos em TCB.

As bandas de absorção e emissão se estendem sobre uma grande faixa do espectro visível, sendo que a região de menores energias do espectro de absorção se sobrepõe com a região de maiores energias do espectro de emissão em todos os polímeros, o que demonstra a possibilidade de ocorrer transferência de energia por mecanismo tipo Forster dos cromóforos de menor conjugação (maior gap) para os de maior conjugação (menor gap).

O deslocamento para o vermelho do espectro de PL depende da quantidade de energia que é transferida dos segmentos conjugados menores para os maiores, que por sua vez depende da proporção entre eles em cada polímero.

4.10 Análise dos filmes poliméricos

Para a fabricação dos dispositivos PLED, foram modificados os diversos parâmetros de deposição dos filmes poliméricos, com o objetivo de alcançar as condições ideais para a obtenção de filmes mais finos e homogêneos. Nas imagens de MEV e de microscopia ótica aqui apresentada foram indicados os parâmetros de cada deposição, tais como: nome da amostra, região da amostra (centro, borda ou canto), aumento da imagem, tipo de substrato, polímero depositado (**R37**, **R55** ou **R73**), concentração da solução, volume da solução depositada (V), velocidade do spinner, tempo entre a deposição da solução e o início da rotação (t_{esp}), tempo de rotação (t_{rot}), tipo de tratamento térmico e espessura média do filme (e).

4.10.1 Volume da solução polimérica usada no preparo dos filmes

Diferentes volumes de solução polimérica a uma mesma concentração (de 1 a 3 %) foram depositados sobre lâminas de vidro com $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área para a formação dos filmes de PPV. Observou-se que a mudança do volume da solução depositada sobre o substrato não alterou a espessura do filme, medida utilizando o perfilômetro. Para volumes de 50, 80 ou 100 μL , foram obtidas espessuras de aproximadamente 140 nm. Foi decidido utilizar somente um volume de 50 μL , suficiente para cobrir toda lâmina de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área, para a produção dos filmes poliméricos, minimizando perdas de solução no momento da rotação.

Posteriormente, quando foram utilizadas lâminas de ITO de $2,3 \times 2,3 \text{ cm}^2$ de área para a fabricação dos dispositivos, observou-se também que a deposição de 200 μL ou 400 μL de solução polimérica não alterava significativamente a espessura dos filmes formados, de aproximadamente 20 – 40 nm. O volume de 200 μL , portanto, foi o escolhido para a fabricação dos PLEDs.

4.10.2 Concentração da solução polimérica

Aumentando a concentração da solução polimérica, depositada em lâmina de vidro com $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ de área, de 1% para 2%, as espessuras dos filmes aumentaram em duas vezes, de 41,7 para 98,3 nm.

Porém, para a fabricação de PLEDs, há publicações afirmando que filmes com espessuras da ordem de 30 nm são mais eficientes⁶⁶. Foi estabelecido nesse trabalho a utilização da concentração de 1% como padrão para a fabricação dos PLEDs.

4.10.3 Tempo de espera entre a deposição da solução e o início do spinner

Segundo os resultados da perfilometria, não houve alteração das espessuras e da superfície dos filmes com o tempo entre a deposição e o início da rotação do spinner entre 0, 15 e 30 s. Portanto, um tempo de espera entre a deposição da solução sobre o substrato e o início da rotação não é necessário, podendo iniciar a rotação do spinner assim que a solução é depositada.

4.10.4 Velocidade de rotação do spinner

As velocidades de 1200 rpm e 1500 rpm foram utilizadas no spinner para a deposição de filmes poliméricos em substratos com $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área. Os filmes formados apresentaram pouca diferença nos valores de espessura, 103,4 nm e 98,3 nm respectivamente.

Foi realizado um estudo com filmes poliméricos preparados sob lâminas de ITO de $2,3 \times 2,3 \text{ cm}^2$ de área, tratadas com plasma de oxigênio. As velocidades de rotação do spinner utilizadas para a deposição foram: 300, 500, 800, 1000 e 1500 rpm. Foram depositados 200 μL de solução polimérica a 1% em TCB.

As espessuras dos filmes diminuíram gradativamente com o aumento da velocidade de rotação, de 57,2 nm para 29,23 nm. As imagens de microscopia ótica apresentadas da Figura 54 à Figura 59 mostram uma maior homogeneidade dos filmes com o aumento da velocidade.

Figura 54 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Acúmulo de particulados no filme. Velocidade do spinner: 300 rpm. (Amostra 1: centro, x2,25 ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L , 1% TCB, tratamento térmico: T = 56°C, 1 h, vácuo).

Figura 55 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 300 rpm. (Amostra 1: canto, x8,5, ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L , 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo).

Utilizando uma rotação de 300 rpm é possível notar um filme com grande quantidade de particulados em toda a sua superfície (Figura 54). Na Figura 55 é observado o acúmulo de PPV nas bordas do substrato.

Figura 56 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 800 rpm. (Amostra 3: borda, x8,5, ITO, plasma de oxigênio, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56 °C, 1 h, vácuo).

Figura 57 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 1000 rpm. (Amostra 4: canto, x8,5, ITO, plasma, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo).

Figura 58 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Problemas de acúmulo de polímero nas bordas. Velocidade do spinner: 1500 rpm. (Amostra 5: canto, x8,5, ITO, plasma, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo), canto.

Aumentando a velocidade, a região de particulados se concentra nas bordas e cantos do substrato com ITO (Figura 56, Figura 57, e Figura 58), até que a 1500 rpm, obtém-se um filme totalmente homogêneo (Figura 59).

A velocidade de 1500 rpm foi escolhida como padrão para a construção dos dispositivos PLEDs.

Figura 59 - Imagem de filme de copolímero estatístico. Observa-se um filme mais homogêneo. Velocidade do spinner: 1500 rpm. (Amostra 5: centro, x2,25, ITO, plasma, R55, 200 μ L, 1% TCB, tratamento térmico: 56°C, 1 h, vácuo).

4.10.5 Tratamento térmico dos filmes poliméricos

Após a deposição de filmes poliméricos do **R37** sobre lâminas de vidro com $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de área, as amostras foram colocadas em estufa a vácuo e algumas delas foram submetidas a um tratamento térmico de 35°C durante 1h ou por até 48 h. É possível observar uma maior homogeneidade dos filmes submetidos ao tratamento térmico de 35°C (Figura 60) em relação àqueles que não foram tratados termicamente (Figura 61 e Figura 62). Nestes últimos foram observadas regiões com muitos buracos.

Nos filmes que ficaram apenas 1 hora sob tratamento térmico (Figura 62) foi encontrado a presença de buracos em algumas regiões. Segundo Gunter Reiter⁶⁷, quando filmes com espessuras da ordem de nanômetros são submetidos a temperaturas acima da T_g dos polímeros pode ocorrer *dewetting*, isto é, há a formação de buracos devido às cadeias moleculares se atraírem em função das forças intermoleculares, concentrando-se em ilhas.

Figura 60 - Imagem de filme de PPV submetido a tratamento térmico de 35°C , durante 48 hs sob vácuo. Material homogêneo. (Amostra 4D_02: centro, 10000x, vidro, R37, 2%, $V = 50 \mu\text{L}$, $t_{\text{esp}} = 30\text{s}$, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30\text{s}$, $e = 104\text{ nm}$).

Figura 61 - Imagem de filme de PPV sem tratamento térmico. Formação de buracos em todo o filme. (Amostra1C: centro, 10000x, vidro, R37, 2%, 50 µL, 1500 rpm, trot = 30 s, tesp = 30 s, e = 72,8 nm).

Este fenômeno de “dewetting”, porém, costuma produzir buracos da mesma ordem de grandeza e distribuídos em toda a extensão do filme, o que não foi observado nos filmes depositados. Também, a temperatura de aquecimento utilizada foi inferior à temperatura de T_g do polímero R37, portanto, provavelmente, estes defeitos no filme foram nucleados por buracos ou pequenos defeitos no substrato ou durante a evaporação do solvente.

Figura 62 - Imagem de filme de PPV submetido a tratamento térmico de 35 °C, durante 1 h sob vácuo. Formação de buracos em algumas regiões do filme. (Amostra 7: centro, 6500x, ITO, 1%, R37, V = 50 µL, tesp = 0 s, 1500 rpm, trot = 30 s).

4.10.6 Tratamento da superfície do ITO:

Soluções 1% do polímero **R55** em TCB foram colocadas sob lâminas de ITO previamente limpas e o spinner foi rotacionado a 1500 rpm. Após a deposição, as lâminas foram colocadas em vácuo a $T = 55^{\circ}\text{C}$ por 1 hora. A Figura 63 mostra, em imagens de MO, a presença de ilhas de filme polimérico sobre o ITO. É possível observar o fenômeno de “dewetting” dos filmes, isto é, a formação de buracos devido às cadeias moleculares se atraírem em função das forças intermoleculares, concentrando-se em ilhas. Observa-se uma disposição poligonal (Figura 64).

Figura 63 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO sem tratamento superficial. Observação de “dewetting”. (Amostra D1: centro, 2,25x, 1% TCB, R55, 200 μL , $t_{\text{esp}} = 0$ s, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30$ s, tratamento térmico ($T = 55^{\circ}\text{C}$, vácuo, 1 h)).

Figura 64 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO sem tratamento superficial. Observação de “dewetting” e da formação de polígonos. (Amostra D1: centro, 8x, ITO, 1% TCB, R55, 200 μ L, $t_{\text{esp}} = 0$ s, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30$ s, tratamento térmico: $T = 55$ °C, vácuo, 1 h).

Para resolver este problema de formação de gotas, a superfície do ITO foi tratada com plasma de oxigênio, antes da deposição do filme do **R55**. Após a deposição, o filme polimérico foi tratado termicamente a 55 °C durante 1 h e foi obtido filme bastante homogêneo, sem observação de *dewetting* (Figura 65), devido à maior rugosidade da superfície do ITO causada pela corrosão por plasma e conseqüente melhor aderência do PPV. A espessura dos filmes medida por perfilometria foi da ordem de 20nm.

Figura 65 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO tratado superficialmente. Formação de um filme mais homogêneo. (Amostra 5: centro, 2,25x, ITO, 1% TCB, R55, 200 μ L, $t_{\text{esp}} = 0$ s, 1500 rpm, $t_{\text{rot}} = 30$ s, tratamento térmico: $T = 55$ °C, vácuo, 1 h).

A deposição do **R37** sobre ITO tratado com plasma foi realizada com os seguintes parâmetros: 200uL de solução polimérica 1% em clorofórmio, rotação de 1500rpm do spinner

durante 30s e tratamento térmico de 1h a 55 °C. A imagem de MO, apresentada na Figura 66, mostra um filme com muitas partículas e defeitos. Esse problema, não observado em filmes depositados a partir de soluções de TCB, pode ser creditado à solubilidade parcial do material em clorofórmio.

Figura 66 - Imagem de MO de filme de PPV depositado sob ITO tratado superficialmente com plasma de O₂. Formação de um filme com muitos particulados, quando o solvente é clorofórmio (Amostra D2: centro, 8x, ITO, R37, 200 µL, 1% clorofórmio, 1500 rpm, 30 s, tratamento térmico (T = 56 °C, 1 h, vácuo))

4.11 Caracterização Elétrica e Óptica dos dispositivos:

Os dispositivos PLEDs foram construídos com arquitetura ITO/PEDOT/RBPV-/Al ou ITO/PEDOT/RBPV/ETL/Al, podendo ser a camada transportadora de elétrons (ETL) de Bu-PBD ou AlQ3.

A Tabela 11 mostra as espessuras de cada camada dos PLEDs contruídos.

Tabela 11 – Espessura das camadas dos PLEDs montados.

Tabela 11 – Espessura das camadas dos LEDs montados.					
Arquitetura	ITO (nm)	PEDOT (nm)	RPPV (nm)	ETL (nm)	Al (nm)
ITO/PEDOT/ R37 /Al	32,2	50	20	Sem ETL	50
ITO/PEDOT/ R55 /Al					
ITO/PEDOT/ R73 /Al				Alq3 1 nm	
ITO/PEDOT/ R37 /AlQ3/Al					
ITO/PEDOT/ R73 PPV/Al			40	Sem ETL	
ITO/PEDOT/ R73 /BPBD/Al				BPBD 100nm	
ITO/PEDOT/ R73 /BPBD/Al					
ITO/PEDOT/ R55 /BPBD/Al			20	BPBD 200 nm	

Primeiramente serão discutidos os resultados da caracterização elétrica e óptica dos dispositivos que foram construídos a partir de soluções dos copolímeros estatísticos utilizando o clorofórmio como solvente. Logo após, os resultados dos PLEDs construídos utilizando o TCB como solvente.

4.11.1 PLEDs com camada emissiva depositada a partir de solução com clorofórmio.

Os resultados da caracterização elétrica e óptica dos PLEDs estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da caracterização óptica e elétrica dos PLEDs: tensão de limiar, turn-on de EL, eficiência luminosa e comprimento de onda de máxima EL.

Arquitetura*	V _{on} (V)	V _{onEL} (V)	n _L (cd/A)	λ _{máx} (nm)
ITO/PEDOT/ R37 /Al	3,7 (10 ⁻² mA/cm ²)	4,5	0,05673 (9,5 V)	
ITO/PEDOT/ R55 /Al	1,0 (10 ⁻¹ mA/cm ²)			
ITO/PEDOT/ R73 /Al	1,5 (10 ⁻¹ mA/cm ²)			
ITO/PEDOT/ R37 /AlQ3/Al	1,6 (10 ⁻³ mA/cm ²)	5,5	0,15278 (7,0 V)	535,5

*Solvente: CHCl₃

Para o PLED construído com o **R37** como camada emissiva e sem ETL observou-se uma maior tensão de limiar em relação aos outros dois dispositivos com o **R55** e o **R73**, mostrando ser o copolímero **R37** mais resistivo, o que pode ser explicado pela maior proporção de segmentos não-conjugados na cadeia.

Todos os dispositivos emitiram na região do verde, porém, só foi possível fazer a medição da luminância dos PLEDs com o **R37**.

Adicionando-se uma camada de Alq3 como ETL no diodo com **R37**, observou-se um aumento na *turn-on* o que demonstra que o AlQ3 introduziu uma resistividade, diminuindo a mobilidade das lacunas. (Figura 67) A eficiência luminosa do dispositivo aumentou em 10 vezes, devido ao aumento na injeção de elétrons (Figura 68) Esse diodo polimérico apresentou um comprimento de máxima emissão de 535,5 nm.

Figura 67 - Gráfico J x V x L para os dispositivos: • e •: ITO/PEDOT/R37/Al; • e •: ITO/PEDOT/R37/AlQ3/Al.

Figura 68 - Eficiência luminosa dos PLEDs: •: ITO/PEDOT/R37/Al; •: ITO/PEDOT/R37/AlQ3/Al.

4.11.2 PLEDs com camada emissiva depositada a partir de solução com TCB.

A Tabela 13 apresenta os resultados da caracterização elétrica e óptica dos PLEDs.

Todos esses dispositivos emitiram na região do ciano, mas somente no PLED com o **R55** como camada ativa foi possível a medição da luminância e da EL.

Tabela 13 - Resultados da caracterização óptica e elétrica dos PLEDs: tensão de limiar, turn-on de EL, eficiência luminosa e comprimento de onda de máxima EL.

Arquitetura*	Von (V)	Von EL (V)	nL (cd/A)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
ITO/PEDOT/ R55 */PBD/Al	2,5 (10^{-4} mA/cm ²)	5,0	0,10722	500,8
ITO/PEDOT/ R73 /Al	1,2 (10^{-3} mA/cm ²)			
ITO/PEDOT/ R73 /PBD/Al	4,0 (10^{-3} mA/cm ²)			
ITO/PEDOT/ R73 */PBD/Al	4,0 (10^{-3} mA/cm ²)			

* Solvente: TCB; ** Solução do copolímero centrifugada.

Observa-se que a adição da camada de Bu-PDB como ETL aumentou a turn-on dos PLEDs, demonstrando a introdução de uma resistividade nesses dispositivos.

Para a caracterização dos PLEDs⁶⁸ utiliza-se o gráfico log de $J \times V \times L$, onde são observadas três regiões, para diodos utilizando derivados de PPV como camada emissiva. Uma primeira região, de corrente próxima ao zero chamada corrente termoiônica, onde os portadores de cargas com energia térmica suficiente conseguem ultrapassar a barreira de potencial entre os eletrodos e a camada emissiva. Uma segunda região, de maior coeficiente angular, a partir da qual as lacunas começam a ser injetadas e transportadas no dispositivo, devido ao potencial aplicado. E uma terceira, a partir da qual ocorre a injeção de elétrons. Nesta região comumente inicia-se a Luminância devido ao balanço de portadores de carga, gerando os excitons singletos e ocorrendo a emissão. Devido a isso, ocorre um decréscimo na densidade de corrente.

Na Figura 69 o comportamento elétrico e óptico de dois dispositivos de R73, com e sem ETL, são comparados. A região termoiônica não é observada nos gráficos. A *turn-on* do dispositivo aumentou com o acréscimo da ETL, como citado anteriormente. Observa-se para uma tensão de 20 V que a corrente decresceu em até sete vezes quando o PBD foi adicionado.

Figura 69 – Curvas log J vs. log V dos dispositivos sem ETL e com 100 nm de PBD.

Para um dispositivo construído a partir de uma solução polimérica previamente centrifugada, não houve alteração da V_{on} , porém, a 20 V, no regime de alta tensão, a corrente foi de $53,5 \text{ mA/cm}^2$ (Figura 70). Uma das hipóteses para o acréscimo da corrente é a redução de blocos conjugados na camada emissiva e conseqüente diminuição da emissão, aumentando a corrente no diodo. É possível também que o aumento da corrente do diodo demonstra a diminuição de defeitos e armadilhas no filme. Sendo o copolímero **R73** menos solúvel em TCB em relação aos outros dois copolímeros, a mudança no processo ajuda a diminuir a formação de particulados na solução e, conseqüentemente, no filme.

Figura 70 - Curva de $\log J \times \log V$ dos dispositivos construídos utilizando ou não o processo de centrifugação da solução do polímero randômico.

O gráfico da Figura 71 compara dois dispositivos com diferentes espessuras da camada emissiva. Observa-se que a V_{on} do dispositivo diminui com a redução da espessura, mesmo com uma camada de PBD duas vezes maior (Figura 71). Porém, a densidade de corrente em altas tensões (região de injeção de elétrons) é menor para o dispositivo com uma camada de PBD mais delgada. Esse resultado revela que a redução na espessura da camada ativa de copolímero influencia muito mais no comportamento do dispositivo do que o aumento da espessura do PBD.

Figura 71 – Curvas de $\log J$ vs. $\log V$ dos PLEDs com espessuras de 40 e 20 nm do filme de copolímero randômico.

O dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT/**R55**/BPBD/Al apresentou tensão de limiar de 2,5 V, uma *turn-on* de EL de 5,0 V (Figura 73) e uma máxima eficiência luminosa de 0,10722 cd/A a 7,0V (Figura 74). O comprimento de onda de máxima EL foi de 500,8. (Figura 75).

Figura 72 - Curva característica JxV e de Luminância do PLED ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.

Figura 73 - Curva log J vs. log V e log L vs. log V do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.

Figura 74 - Curva de eficiência luminosa do dispositivo com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.

Figura 75 - Espectro de EL do PLED ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.

A Figura 76 mostra que o aumento da *turn-on* dos PLEDs é menor com a adição de AlQ 3 como ETL, ao invés do PBD. Observa-se no gráfico que a região de alta injeção

iniciou-se a 3,0 V, 5,0 V e 5,0 V para os dispositivos com **R37**, **R55** e **R73**, respectivamente, demonstrando que com AlQ3 como ETL há uma melhor injeção de portadores de carga negativa no PLED. O dispositivo com **R37** apresentou também baixas densidades de corrente em relação aos demais PLEDs na região de alta injeção, o que demonstra que mais elétrons injetados estão se recombinando com lacunas e produzindo emissão, explicando assim sua maior eficiência luminosa em relação ao PLED com PBD como ETL.

Figura 76 – Curvas de $\log J$ vs. $\log V$ para dispositivos fabricados com os copolímeros **R73**, **R55** e **R37**.

A região de emissão não foi alterada com a adição da ETL nos PLEDs, porém observou-se a mudança na região de emissão com o tipo de solvente utilizado para a deposição da camada emissora. As Figura 77 e Figura 78 mostram as imagens dos dispositivos com **R37**, de filme emissivo depositado a partir de uma solução em clorofórmio, e com **R55**, de filme emissivo depositado a partir de uma solução em TCB.

Figura 77 – Imagem dos dispositivos construídos com clorofórmio (emissão no verde) e TCB (emissão no azul)

Figura 78 - Dispositivo PLED aceso com arquitetura ITO/PEDOT/R55/PBD/Al.

Segundo algumas pesquisas⁶⁹, a emissão de polímeros conjugados pode ser controlada pelo tipo de solvente utilizado. Uma das hipóteses para essa transferência para o vermelho com a mudança do solvente de TCB para clorofórmio é que, este último, por ser um melhor solvente dos copolímeros estatísticos, solubiliza uma concentração maior de segmentos mais conjugados na solução em relação ao TCB. Isso permite que a energia sofra um maior deslocamento para segmentos de maior conjugação. No entanto, observa-se nos espectros de PL das soluções (Figura 52 e Figura 53) que a emissão máxima não foi alterada com a mudança do solvente.

Cossiello et al⁶⁵ utilizou tolueno e clorofórmio para preparar filmes de MEH-PPV e observou que uma conformação mais estendida foi mantida em filmes depositados com

tolueno, o qual aumentou a agregação polimérica. Caso essa hipótese fosse verdadeira no caso deste trabalho, os filmes depositados com TCB deveriam apresentar espectros ainda mais deslocados para o vermelho em relação ao depositados com clorofórmio.

Se, porém, a conformação em solução é parcialmente retida nos filmes⁶⁵, quando o TCB é evaporado, devido ao tamanho de sua molécula, gera volumes-livres maiores, em relação ao clorofórmio, mesmo após o tratamento térmico, realizado abaixo da T_g^{65} dos copolímeros. A interação das cadeias adjacentes diminui neste caso, deslocando o espectro de EL para a região do azul.

4.11.3 Transferência de energia

Figura 79 – Espectro eletromagnético mostrando as faixas de comprimento de onda de alguns tipos de onda eletromagnética e a banda correspondente à luz visível.

É possível observar que o dispositivo emitiu na faixa de 400 a 650nm, conforme espectro de EL (Figura 75). Na Figura 79 é observada que a faixa de emissão possível do **R55** abrange quase todos os comprimentos de onda do espectro visível.

Devido à presença de segmentos com diferentes comprimentos de conjugação, o polímero estatístico tem um comportamento de um sistema hospedeiro-hóspede, em que parte da energia absorvida pelos blocos de menor comprimento é transferida para os blocos de maior n. O mecanismo de transferência de energia tipo Forster fornece ao polímero estatístico essa propriedade de emissão em uma grande faixa do espectro de luz.

4.11.4 Coordenadas de cromaticidade

No ponto de maior eficiência luminosa do dispositivo ITO/PEDOT/**R55**/PBD/Al, 6,5 V o dispositivo apresentou coordenadas $x = 0,2051$ e $y = 0,3185$ do diagrama de cromaticidade. Na Figura 80 observa-se a mudança no comprimento de onda dominante emitido com o aumento da tensão de 6,5 V para 7,0 V. A emissão foi homogênea em todo o filme e na cor ciano, segundo mostra a imagem do PLED aceso na Figura 78.

A curva de eletroluminescência (EL) do PLED com arquitetura ITO/PEDOT/**R37**/AlQ3/Al apresentou pico máximo em aproximadamente 530nm, a uma tensão de 10V e corrente de 10mA. Na tensão de operação do dispositivo, 7,0V, as coordenadas de cromaticidade foram $x = 0,2867$ e $y = 0,5223$.

Figura 80 – Diagrama de Cromaticidade com as coordenadas x e y da EL do dispositivo ITO/PEDOT/R55/Bu-PBD/Al: (1) no ponto de máxima eficiência luminosa, a 7,0 V e (2) a 6,5 V.

5 CONCLUSÕES

Os copolímeros estatísticos **RBPV-DODM-PPV** sintetizados em meio reacional de clorofórmio e propanol apresentaram baixas massas moleculares e os rendimentos das reações foram reduzidos. Os fatores que possivelmente levaram a esses resultados são: a presença de água no meio reacional desativando o sal de fosfônio, a precipitação precoce das cadeias devido à baixa solubilidade no meio ou a neutralização da base antes da formação da ilida.

As análises de infravermelho e RMN verificaram as estruturas moleculares dos copolímeros conjugados randômicos **R37**, **R55** e **R73** com blocos de diferentes comprimentos de conjugação e bloco flexíveis de oito metilenos como espaçadores.

Os copolímeros estatísticos **R37** e **R73** apresentaram Tgs de 63 °C e 70 °C, respectivamente, valores próximos ao encontrado na literatura para copolímeros com segmentos conjugados definidos.

Os cálculos teóricos de distribuição dos blocos conjugados ao longo das cadeias foram coerentes com os dados experimentais de RMN, GPC, DSC e dos espectros de UV-vis e de PL.

Os espectros de absorção mostraram máximos de absorção a 329, 330 e 347 nm para as três proporções, respectivamente e os espectros de PL dos copolímeros randômicos apresentaram máximos a 460 nm, pico de PL característico de um copolímero CNCP com conjugação definida de 2 ½ unidade de PV. A ocorrência de ombros nos espectros, melhor observados nos espectros analisados utilizando o TCB como solvente, demonstra a existência de blocos de diferentes conjugações.

Observou-se a transferência para o vermelho dos centros cromóforos com o aumento da proporção x:y nos copolímeros e a sobreposição parcial dos espectros de absorção e do espectro de emissão.

A síntese de copolímeros com maiores graus de polimerização fornecerá uma distribuição de cromóforos nas cadeias poliméricas mais representativa das diversas proporções x:y utilizadas nas sínteses. Outro problema relacionado ao baixo grau de polimerização é a diminuição dos rendimentos de fotoluminescência devido ao decaimento não-radioativo dos excitons-singletos nos finais de cadeia. Para a construção de PLEDs eficientes é preciso polímeros com maiores massas moleculares.

Os filmes poliméricos que apresentaram melhor cobertura e menor incidência de defeitos foram aqueles depositados sobre substratos de ITO tratado com plasma de oxigênio por 10 min, utilizando os seguintes parâmetros de deposição: volume de 200 uL de soluções poliméricas 1 % em TCB espectrométrico, previamente centrifugadas e filtradas em membrana de 0,45 um, velocidade de rotação do spinner de 1500 rpm durante 30 s e tratamento térmico dos filmes a 56 °C em 1 h sob vácuo, obtendo-se espessuras da ordem de 20 nm.

A caracterização óptica e elétrica dos dispositivos demonstrou que é possível a construção de PLEDs utilizando copolímeros randômicos como camada ativa.

Os PLEDs construídos com **R37** mostraram uma turn-on maior em relação aos outros dois copolímeros, sendo assim mais resistivo, devido à maior proporção de segmentos não-conjugados em sua cadeia.

Observou-se nos PLEDs um deslocamento da emissão para a região do azul com a mudança do solvente de clorofórmio para TCB, devido à formação de volumes livres no filme durante a evaporação do TCB no tratamento térmico. A adição de ETL nos PLEDs não alterou a emissão dos dispositivos, mas aumentaram a intensidade da EL.

Diodos com ETL de AlQ3 mostraram uma maior eficiência luminosa em relação aos PLEDs com ETL de PBD.

Os PLEDs apresentaram uma EL em uma ampla faixa do espectro visível de luz o que pode ser explicado pela distribuição randômica de segmentos conjugados. A sobreposição dos espectros de absorção dos segmentos de menor *gap* com os espectros de emissão dos segmentos de maior *gap* permite a transferência de energia pelo mecanismo Forster, dando aos dispositivos construídos neste trabalho essa propriedade de larga emissão no visível.

6 FUTURAS PESQUISAS

- Caracterização óptica e elétrica dos filmes de polímeros estatísticos por: medidas de transmitância, determinação do *gap*, medida de condutividade elétrica.
- Construção de PLEDs utilizando os polímeros randômicos como camada ativa, sem ETL e com ETL.
- Fabricação de PLEDs utilizando Alq 3 incorporado à matriz de polímeros estatísticos e comparação com dispositivos utilizando Alq 3 como ETL.
- Fabricação de dispositivos com camada ativa de polímeros estatísticos utilizando diferentes tratamentos de superfície do ITO: plasma de ozônio, plasma de oxigênio e corrosão úmida.
- Fabricação de PLEDs utilizando polímeros estatísticos com diferentes corantes a fim de se obter emissão em diferentes comprimentos de onda.
- Fabricação de detectores de luz ultravioleta.

7 REFERÊNCIAS

- [1] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J.. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene**, (CH)_x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, v.16, p. 578, out. 1977.
- [2] CHIANG, C. K; FICHER, C.R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU. S.C.; MACDIARMID, A.G.. **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. Physical Review Letters, v. 39, p. 1098, jun.1977.
- [3] PARTRIDGE, R. H.. **Electroluminescence from polyvinylcarbazole films. III. Electroluminescent devices**. Polymer, v. 24, p. 748, jun. 1983.
- [4] TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. **Organic electroluminescent diodes**. Applied Physics Letter, v. 51(12), p. 913-915, set.1987.
- [5] OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO, R. F.; ATVARS, T. D. Z.; AKCELRUD,L.. **Dispositivos poliméricos eletroluminescentes**. Química Nova, v. 29, p. 277, mar./abr. 2006.
- [6] PSCHENITZKA, F.. **Patterning techniques for polymer light-emitting devices**. 2002. 196 f. Tese (Doctor of Philosophy) Department of Electrical Engineering, Princeton University, 2002.
- [7] FRIEND, R.,H. et al; **Electroluminescence in conjugated polymers**. Nature, v. 397, p. 121, jan. 1999.
- [8] YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. **Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions**. Science, v. 270, p. 1789, dez. 1995.
- [9] YANG, Y.; HEEGER, A.J. **A new architecture for polymer transistors**. Nature, v. 372, p. 344, nov. 1994.

- [10] SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R.H.; **Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers**. Science, v. 280, p. 1741, jun. 1998.
- [11] TESSLER, N.; DENTON, G. J.; FRIEND, R. H.. **Lasing from conjugated-polymer microcavities**. Nature, v. 382, p. 695, 1996, 382, 695.
- [12] GUPTA, R.; STEVENSON, M.; MCGEHEE, M. D.; DOGARIU, A; SRDANOV, V.; PARK, J. Y.; HEEGER, A. J.. **Förster transfer based amplified spontaneous emission in conjugated polymer blends**. Synthetic Metals, v. 102, p. 875, jun. 1999.
- [13] AKCELUD, L.. **Electroluminescent polymers**. Progress in Polymer Science, v. 28, p. 875, jun. 2003.
- [14] MACHADO, A. M. ; MOTTA NETI, J.D.; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; KARASZ, F. E., AKCELUD, L. **Photophysical study of a conjugated–non-conjugated PPV-type electroluminescent copolymer**. Polymer, v. 46, p. 2452, mar. 2005.
- [15] TESSLER, N. et al. **Material and device related properties in the context of the possible making of electrically pumped polymer laser**. Thins Solid Films, v. 363, p. 64, mar. 2000.
- [16] YANG, S-H.; LEE, C-F. **Luminescence mechanism and properties of white light PVK:MEH-BP-PPV polymer LED prepared by blending**. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 9, p. 2078, jul. 2007.
- [17] ZHANG, C.; BRAUN, D.; HEEGER, A. J.. **Light-emitting diodes from partially conjugated poly(p-phenylene vinylene)**. Journal of Applied Physics, v. 73, p. 5177, mai. 1993.
- [18] PADMANABAN, G.; RAMAKRISHNAN, S.. **Conjugation length control in soluble poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEHPPV): synthesis, optical properties, and energy transfer**. Journal of the American Chemical Society, v. 122, p. 2244, mar. 2000.
- [19] BRAUN, D.; STARING, E. G. J.; DEMANDT, R. C. J. E.; RIKKEN; G. L. J.; KESSENER, Y. A. R. R.; VENHUIZEN, A. H. J.. **Photo- and electroluminescence**

- efficiency in poly(dialkoxy-p-phenylenevinylene).** *Synthetic Metals*, v. 66, p. 75, set. 1994.
- [20] SUN, R. G.; WANG, Y. Z.; WANG, D. K.; ZHENG, Q. B.; KYLLO, E. M.; GUSTAFSON, T. L.; WANG, F.; EPSTEIN, A. J.. **High PL quantum efficiency of poly(phenylene vinylene) systems through exciton confinement.** *Synthetic Metals*, v. 111/112, p. 595, jun. 2000.
- [21] GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H. **Semiconductor device physics of conjugated polymers.** *Solid State Physic*, v. 49, p. 1, 1995.
- [22] BORGES, C. A. M.. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz.** 2001. 140 f. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.
- [23] GLOGAUER, A. **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromófora o fluoreno-vinileno-fenileno.** 2004, 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2004.
- [24] KEMERINK, M.; VAN DUREN, J. K. J.; VAN BREEMEN, A. J. J. M.; WILDEMAN, J.; WIENK, M.M; BLOM, P. W. M.; SCHOO, H. F. M.; JANSSEN, R. A. J.. **Substitution and Preparation effects on the Molecular-Scale Morphology of PPV Films.** *Macromolecules*, v. 38, p 7784, set. 2005.
- [25] FRIEND, R. H.; BRADLEY, D.D.C.; TOWNSEND, P.D.. **Photo-excitation in conjugated polymers.** *Journal of Physics D: Applied Physical*, v. 20, p. 1367, nov. 1987.
- [26] BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** 2002, 159 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2002.
- [27] MIN, Z.; SARKER, A. M.; GUREL, E. E.; LAHTI, P. M.; KARASZ, F. E. **Structure-property relationships in light-emitting polymers:optical, electrochemical, and thermal studies.** *Macromolecules*, v. 33, p. 7426, out. 2000.

- [28] FORSTER, T.. 10th Spiers Memorial Lecture. **Transfer mechanisms of electronic excitation**. Discussions of the Faraday Society, v. 27, p. 7, abr. 1959.
- [29] DEXTER, D. L.. **A theory of sensitized luminescence in solids**. The Journal of Chemical Physics, v. 21, p. 836, mai. 1953.
- [30] WESSLING, R.A.; ZIMMERMAN, R.G. v.3, n.404, p.132, 1968.
- [31] GILCH, H.G.; WHEELWRIGHT, W.L.. **Polymerization of α -halogenated p-xylenes with base**. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, v. 4, p.1337, jun. 1966.
- [32] SON, S.; DODABALAPUR, A.; LOVINGER, A. J.; GALVIN, M. E.. **Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(p-phenylene vinylene)**. Science, v. 269, p. 376, jul.1995.
- [33] ISSARIS, A; VADERZANDE, D.; GELAN, J.. **Polymerization of a p-quinodimethane derivative to a precursor of poly(p-phenylene vinylene)—indications for a free radical mechanism**. Polymer, v. 38, p. 2571, mai. 1997.
- [34] PÉRES, L. O. **Caracterização de PPVs sintetizados eletroquimicamente**. 2001. 159 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.
- [35] SUZUKI, A. **Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles**. Journal of Organometallic Chemistry, v. 576, p. 147, mar. 1999.
- [36] CHU, Q.; PANG, Y.; DING, L.; KARASZ, F. E.. **Green-Emitting PPE-PPV Hybrid Polymers: Efficient Energy Transfer across the m-Phenylene Bridge**. Macromolecules, v. 36, p. 3848, jun. 2003.
- [37] PINTO, M. R.; HU, B.; KARASZ, F. E.; AKCELRUD, L.. **Light-emitting copolymers of cyan-containing PPV-based chromospheres and a flexible spacer**. Polymer, v. 41, p. 2603, mar. 2000.

- [38] MIYAURA, N.; SUZUKI, A. **Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds**. Chemical Reviews, v. 95, p. 2457, nov. 1995.
- [39] YAMAMOTO, T. **Synthesis of p -Conjugated Polymers Bearing Electronic and Optical Functionalities by Organometallic Polycondensations. Chemical Properties and Applications of the pi -Conjugated Polymers**. Synthetic Metals, v.4, p.425, 2003.
- [40] MARYANOFF, B. E.; REITZ, A. B. **The Wittig olefination reaction and modifications involving phosphoryl-stabilized carbanions. Stereochemistry, mechanism, and selected synthetic aspects**. Chemical Reviews, v. 89, p. 863, jun. 1989.
- [41] SIMAS, E.R. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado de quinolina**. 2005. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR, 2005.
- [42] MCDONALD, R. N.; CAMPBELL, T.W. **The wittig reaction as a polymerization method**. Journal of the American Chemical Society, v. 82, p. 4669, set. 1960.
- [43] MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 11. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.
- [44] SARKER, A. M., et al. **Light emitting poly (para-phenylenevinylene-alt-3-tertbutyl-meta-phenylenevinylenes)**. Synthetic Metals, v. 132, p. 227, jan. 2003.
- [45] LIAO, L.; PANG, Y.; DING, L.; KARASZ, F. E.. **Effect of iodine-catalyzed isomerization on the optical properties of poly(1,3-phenylenevinylene)-alt-2,5-hexyloxy-1,4 phenylenevinylene)s**. Macromolecules, v. 35, p. 6055, jul. 2002.
- [46] HAY, M.; KLAVETTER, F.L.. **Aliphatic phenylene vinylene copolymers: tuning the color of luminescence through co-monomer feed rations**. Journal of the American Chemical Society, v. 117, p. 7112, jul. 1995.
- [47] KIM, D. Y.; CHO, H. N.; KIN, C. Y.. **Blue light emitting polymers**. Progress in Polymer Science, v. 25, p. 1089, out. 2000

- [48] HOLMES, A.B.; BRADLEY, D.D.C.; BROWN, A.R., et al. **Photoluminescence and electroluminescence in conjugated polymeric system**. Synthetic Metals, v. 57, p. 4031, abr. 1993.
- [49] BRUTTING, W.; BERLEB S.; MUCKL, A.G.. **Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials**. Organic Electronic. v.2, p.1, 2001.
- [50] SHAHEEN, S. E. et al. **Energy and charge transfer in organic light-emitting diodes: A soluble quinacridone study**. Journal of Applied Physics, v. 85, p. 7939, jun. 1999.
- [51] LEE, J-I.; CHU, H. Y.; KIM, S. H.; DO L-M.; ZYUNG, T.; HWANG, D-H.. **White light emitting diodes using polymer blends**. Optical Materials, v. 21, p. 205, 2002.
- [52] YANG, S-H.; LEE, C-F.. **Luminescence mechanism and properties of white light PVK:MEH-BP-PPV polymer LED prepared by blending**. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, v. 9, p. 2078, jul. 2007.
- [53] HSIEH, S-N.; WEN, T-C.; GUO, T-F.. **Polymer/gold nanoparticles light emitting diodes utilizing high work function metal cathodes**. Materials Chemistry and Physics. v. 101, p. 383, 2007. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.07.002
- [54] MORGADO, J.; CACIALLI, F.; IQBAL, R.; MORATTI, S. C.; HOLMES, A. B.; YAHIOGLU, G.; MILGROM, L. R.; FRIEND, R. H.. Journal of Materials Chemistry, v. 11, p. 278, 2001. DOI: 10.1039/b005478j
- [55] NEGRES, R. A.; GONG, X.; OSTROWSKI, J. O.; BAZAN, G. C.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.. **Origin of efficient light emission from a phosphorescent polymer-organometallic guest-host system**. Physical Review B, v. 68, 115209, set. 2003.
- [56] GONG, X.; OSTROWSKI, J. C.; BAZAN, G. C.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.; LIU, M. S.; JEN, A. K-Y.. **Electrophosphorescence from a conjugated copolymer doped with an iridium complex: high brightness and improved operational stability**. Advanced Materials, v. 15, p. 45, jan. 2003.
- [57] GONG, X.; OSTROWSKI, J. C.; MOSES, D.; BAZAN, G. C.; HEEGER, A. J.. **Electrophosphorescence from a polymer guest-host system with an iridium**

complex as guest: Forster energy transfer and charge trapping. *Advanced Functional Materials*, v. 13, p. 439, jun. 2003.

- [58] MARLETTA, A; **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz.** 2001. 221 f. Tese (Doutorado em Ciência - Física Básica), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.
- [59] WOO, H.S.; LHOST, O.; GRAHAM, S.C.; BRADLEY, D.D.C.; FRIEND, R.H.; QUATTROCCHI, C.; BRÉDAS, J.L.; SCHENK, R.; MULLEN, K. **Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers.** *Synthetic Metals*, v. 59, p. 13, jun. 1993.
- [60] GAN, L. H.; KANG, E. T.; LIAU, C. Y.. **Synthesis of intrinsically soluble terpolymers with conjugated rigid block alternating with hexane-1,6-dioxy soft block.** *Polymer*, v. 42, p. 1329, 2001.
- [61] PAIK, K. L.; BAEK, N. S.; KIM, K. H.; LEE, J-H; LEE, Y.. **White light-emitting from novel silicon-based copolymers containing both electron-transport oxadiazole and hole-transport carbazole moieties in main chain.** *Macromolecules*, v. 35, p. 6782, ago. 2002.
- [62] YANG, Z.; KARASZ, F. E.; GEISE, H. J. **Intrinsically soluble copolymers with well-defined alternating substituted p-phenylenevinylene and ethylene oxide blocks.** *Macromolecules*, v. 26, p. 6570, nov. 1993.
- [63] YANG, Z; HU, B.; KARASZ, F.E. **Contributions of nonconjugated spacers to properties of electroluminescent block copolymers.** *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. A35, n. 2, p. 233, fev. 1998.
- [64] YANG, Z.; SOKOLIK, I.; KARASZ, F. E.. **A soluble blue-light-emitting polymer.** *Macromolecules*, v. 26, p. 1188, set. 1993.
- [65] COSSIELLO, R. F.; AKCELRUD, L.; ATVARS, T. D. Z.. **Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, p. 74, jan./fev. 2005.

- [66] PETRITSCH, K; FRIEND, R. H.. **Ultrathin organic photovoltaic devices.** Synthetic Metals, v. 102, p. 976, jun. 1999.
- [67] REITER, G.. **Dewetting of Thin Polymer Films.** Physical Review Letters, v. 68, p.75, jan. 1992.
- [68] MARKS, R. N.; BRADLEY, D. D. C.; JACKSON, R. W.; BURN, P. L.; HOLMES, A. B.. **Charge injection and transport in poly (p-phenylene vinylene) light emitting diodes.** Synthetic Metals, v. 55-57, p. 4128, 1993.
- [69] TRAIPHOL, R.; CHAROENTHAI, N.. **Effects of conformational change and segmental aggregation on photoemission of illuminophores in conjugated polymer MEH-PPV: Blue shift versus red shift.** Synthetic Metals, v. 158, p. 135, 2008.

ANEXO A: CÁLCULO ESTATÍSTICO

Primeiramente foram estudadas as possibilidades de distribuição dos segmentos na cadeia para cada proporção, sendo que para uma proporção $x:y$, para cada x meros [AC] há y meros [BC] na cadeia e sempre após um conjunto de meros [AC] vem pelo menos um mero [BC].

Abaixo dos segmentos possíveis de [AC] e [BC] foram colocados os números de unidades PV em cada segmento. Cada linha da tabela representa uma combinação possível de segmentos que representam a proporção $x:y$.

Tabela 14 - Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 7:3. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais. Probabilidade (p) de cada combinação ocorrer.

7:3										
		[AC] ₇ [BC]	[AC] ₆ [BC]	[AC] ₅ [BC]	[AC] ₄ [BC]	[AC] ₃ [BC]	[AC] ₂ [BC]	[AC][BC]	[BC]	p
P	C	16 ½ PV	14 ½ PV	12 ½ PV	10 ½ PV	8 ½ PV	6 ½ PV	4 ½ PV	2 ½ PV	
3	1	1	0	0	0	0	0	0	2	3/36
6	2	0	1	0	0	0	0	1	1	6/36
6	3	0	0	1	0	0	1	0	1	6/36
3	4	0	0	1	0	0	0	2	0	3/36
6	5	0	0	0	1	1	0	0	1	6/36
6	6	0	0	0	1	0	1	1	0	6/36
3	7	0	0	0	0	1	2	0	0	3/36
3	8	0	0	0	0	2	0	1	0	3/36
36										

Nota-se que o número máximo de meros [AC] em um segmento conjugado $[AC]_x[BC]_1$ é x , neste caso, 7.

Exemplo: Na terceira linha há três combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] que representam a proporção 7:3. Fazendo a permutação entre essas combinações:

$$C = (C, F, H)$$

$$P_3(1,1,1) = \frac{3!}{1!1!1!} = 6$$

Foram calculadas as probabilidades de encontrar um ou mais segmentos de 2 ½ PV, 4 ½ PV, ..., na cadeia, pela fórmula:

$$p(x \geq 1) = p(1) + p(2) + \dots + p(n)$$

Sendo:

x = número de unidades do segmento com 2 ½ PV, 4 ½ PV, ... na combinação 1, 2, 3...(Tabela 14)

p(1) = probabilidade de encontrar um segmento de 2 ½ PV, 4 ½ PV, ...

p(2) = probabilidade de encontrar dois segmentos de 2 ½ PV, 4 ½ PV, ...

p(n) = probabilidade de encontrar n segmentos de 2 ½ PV, 4 ½ PV, ...

A coluna P da Tabela 15 mostra o número de permutações possíveis de cada combinação, segundo a equação:

$$P_n(n_1, n_2) = \frac{n!}{n_1!n_2!}$$

A Tabela 15 apresenta os valores de probabilidade $p(x \geq 1)$ calculados para cada segmento.

Tabela 15 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com $2\frac{1}{2}$ PV, $4\frac{1}{2}$ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 7:3.

	p (0)	p (1)	p (2)	p (x ≥ 1)
16 $\frac{1}{2}$ PV	33/36	3/36		3/36
14 $\frac{1}{2}$ PV	30/36	6/36		6/36
12 $\frac{1}{2}$ PV	27/36	9/36		9/36
10 $\frac{1}{2}$ PV	24/36	12/36		12/36
8 $\frac{1}{2}$ PV	24/36	9/36	3/36	12/36
6 $\frac{1}{2}$ PV	21/36	12/36	3/36	15/36
4 $\frac{1}{2}$ PV	18/36	15/36	3/36	18/36
2 $\frac{1}{2}$ PV	15/36	18/36	3/36	21/36

As Tabela 16 e Tabela 17 mostram as combinações possíveis para as razões 5:5 e 3:7 dos monômeros e os resultados de suas probabilidades são apresentados na Tabela 18 e Tabela 19. O histograma (Figura 45) na sessão dos cálculos probabilísticos foi obtido a partir dos dados de $p(x \geq 1)$.

Tabela 16 – Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 5:5. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais.

5:5								
P	C	[AC] ₅ [BC]	[AC] ₄ [BC]	[AC] ₃ [BC]	[AC] ₂ [BC]	[AC][BC]	[BC]	p
		12 ½ PV	10 ½ PV	8 ½ PV	6 ½ PV	4 ½ PV	2 ½ PV	
5	1	1	0	0	0	0	4	5/126
20	2	0	1	0	0	1	3	20/126
20	3	0	0	1	1	0	3	20/126
30	4	0	0	1	0	2	2	30/126
30	5	0	0	0	1	3	1	30/126
20	6	0	0	0	2	1	2	20/126
1	7	0	0	0	0	5	0	1/126
126								

Tabela 17 - Combinações possíveis dos meros [AC] e [BC] e dos segmentos formados (C) para a proporção 3:7. Número de permutações (P) das combinações dos segmentos e permutações totais.

3:7						
P	C	[AC] ₃ [BC]	[AC] ₂ [BC]	[AC][BC]	[BC]	p
		8 ½ PV	6 ½ PV	4 ½ PV	2 ½ PV	
7	1	1	0	0	6	7/84
42	2	0	1	1	5	42/84
35	3	0	0	3	4	35/84
84						

Tabela 18 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com $2\frac{1}{2}$ PV, $4\frac{1}{2}$ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 5:5

	p (0)	p (1)	p (2)	p (3)	p (4)	p (5)	p (x ≥ 1)
$12\frac{1}{2}$ PV	121/126	5/126					5/126
$10\frac{1}{2}$ PV	106/126	20/126					20/126
$8\frac{1}{2}$ PV	76/126	50/126					50/126
$6\frac{1}{2}$ PV	56/126	50/126	20/126				70/126
$4\frac{1}{2}$ PV	25/126	40/126	30/126	30/126		1/126	101/126
$2\frac{1}{2}$ PV	1/26	30/126	50/126	40/126	5/126		125/126

Tabela 19 - Probabilidades de encontrar um ou mais segmentos com $2\frac{1}{2}$ PV, $4\frac{1}{2}$ PV ou mais unidades de PV nas cadeias do copolímero sintetizado com proporção 3:7

	p (0)	p (1)	P (2)	P (3)	p (4)	p (5)	p (6)	p (x ≥ 1)
$8\frac{1}{2}$ PV	77/84	7/84						7/84
$6\frac{1}{2}$ PV	42/84	42/84						42/84
$4\frac{1}{2}$ PV	7/84	42/84		35/84				77/84
$2\frac{1}{2}$ PV					35/84	42/84	7/84	1

ANEXO B: PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E ARTIGOS PUBLICADOS

- SCHULER, T. E., ONMORI, R. K., WANG, S.H., POSSIDONIO, S.
Synthesis And Characterization Of Semiconductor Polymers Having Different Phenylene Vinylene Conjugation Lengths.
In: Journal of Materials Science (2008) vol. 43, pags. 541–545.

- SCHULER, T. E., ONMORI, R. K., WANG, S.H.
Síntese e Caracterização de Polímeros Semicondutores derivados do PPV.
In: 17º Congresso de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, Foz do Iguaçu, PR
Artigo completo nos Anais do 17º CBECIMAT, 2006.

- SCHULER, T. E., ONMORI, R. K., WANG, S.H.
Semiconducting PPVs with different conjugation lengths.
In: V Encontro da SBPMat, 2006, Florianópolis, PR.
Resumo nos Anais do V Encontro da SBPMat, 2006.

- SCHULER, T. E., ONMORI, R. K., WANG, S.H.
Synthesis of Terpolymers with Conjugated Rigid Block Alternating.
In: IV Encontro da SBPMat, 2005, Recife.
Resumo nos Anais do IV Encontro da SBPMat, 2005.