



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

WESLEY RENZI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS
DE NOVAS BLENDS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS PARA
CONFECÇÃO DE WOLEDs**

Londrina
2019

WESLEY RENZI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS
DE NOVAS BLENDS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS PARA
CONFECÇÃO DE WOLEDS**

Tese apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Física do Departamento de
Física da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jose Leonil Duarte

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Renzi, Wesley.

Estudo das propriedades ópticas e eletrônicas de novas blendas poliméricas e híbridas para confecção de WOLEDs / Wesley Renzi. - Londrina, 2019.
177 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros semicondutores - Tese. 2. Caracterização eletro-óptica - Tese. 3. Dispositivos eletroluminescentes - Tese. 4. OLEDs - Tese. I. Duarte, José Leonil. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

WESLEY RENZI

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELETRÔNICAS DE
NOVAS BLENDS POLIMÉRICAS E HÍBRIDAS PARA CONFECÇÃO
DE WOLEDS**

Tese apresentada ao Programa de Pós -
Graduação em Física do Departamento de
Física da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito parcial à obtenção do título de
Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Jose Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
Universidade de São Paulo – USP - Instituto de
Física de São Carlos

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR - Campus Londrina

Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 11 de Março de 2019.

Aos meus pais, familiares e amigos que sempre se mantiveram por perto e acreditaram no desenvolvimento deste trabalho e de todas as outras pesquisas. A minha companheira de todos os momentos e melhor amiga, Maysa Frauzino.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, aos meus pais (Tereza e Ricardo), meus sogros (Iraci e José Carlos), cunhado (Júlio) e familiares, pois sempre me apoiaram, incentivaram e acreditaram na minha capacidade de trilhar este árduo caminho acadêmico.

Em especial, agradecer à minha companheira Maysa Frauzino, por todo suporte emocional e paciência durante a construção da tese. Muito obrigado por vivenciar comigo esta importante etapa da minha vida.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. José Leonil Duarte, por toda a confiança, e pelas grandes oportunidades que me foram dadas desde o início da minha graduação, até hoje, permitindo que pudesse chegar até aqui. Além é claro, de agradecer pela amizade em todos os momentos.

Agradeço também aos membros da banca, que estiveram presente e auxiliaram no desenvolvimento deste e de outros trabalhos. Obrigado pelas oportunidades de parcerias, que culminaram em discussões diversas, seja formal ou informalmente, pelos corredores das universidades ou em congressos da área.

Aos amigos da graduação, de trabalho e pesquisa (Laboratório de Óptica da UEL), que fizeram parte da minha vida nesses últimos anos. Por toda a amizade e parcerias, deixo muitos nomes de fora, mas não posso deixar de citar especialmente Diego de Dio, Felipe Soares, Neusmar Jr. Cordeiro, Ricardo Vignoto e Stephany Pires. Agradeço ainda, aos amigos e colegas cujo caminho tive a sorte de cruzar no decorrer de toda a minha formação, desde o Ensino Médio, até o presente momento.

Aos professores que se dedicaram e contribuíram para minha formação acadêmica. Muito obrigado por todas as oportunidades, pela amizade e pelas aulas ministradas.

Aos meus novos colegas de trabalho do IFPR do campus Pitanga, e a Instituição IFPR, por possibilitar uma realização pessoal que é ser professor-pesquisador.

Ao pessoal do Laboratório de Filmes Finos da UEL; Laboratórios de Espectroscopia (ESPEC) e Análise por Raios-X (LARX) da Central de Multiusuários da PROPPG, que forneceram estrutura, equipamentos e deram todo o suporte necessário no desenvolvimento de partes desta pesquisa.

Ao INFABiC, da UNICAMP, por ceder o equipamento e o local para realização das medidas de microscopia confocal. Ao Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS), da UFPR, por fornecer alguns materiais para o desenvolvimento das pesquisas.

Por fim, agradecer o incentivo dado pela CAPES por meio da bolsa de doutorado. Novamente à CAPES, ao CNPq, ao INEO (Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica) e à Fundação Araucária, pelo financiamento das viagens, equipamentos e materiais utilizados, e à UEL pela estrutura fornecida durante todo o desenvolvimento desta pesquisa de doutoramento.

“Todos são gênios. Mas se você julgar um peixe pela sua habilidade de subir em árvores, ele viverá sua vida inteira acreditando que é um estúpido”.

Albert Einstein

RENZI, Wesley. **Estudo das propriedades ópticas e eletrônicas de novas blendas poliméricas e híbridas para confecção de WOLEDs**. 2019. 177 f. Tese de doutorado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) tem atraído cada vez mais a atenção tanto da comunidade científica quanto da indústria, nos últimos anos. A proposta de se criar um dispositivo flexível, de alta eficiência e baixo custo de produção, instigou um aumento nas pesquisas por novos materiais e misturas (blendas) para confecção de OLEDs, em particular, os que apresentam emissão branca (WOLEDs). Nesta tese estudamos as propriedades ópticas e eletrônicas de diferentes blendas e, posteriormente, confeccionamos OLEDs a partir das mesmas, visando a obtenção de emissão branca. Para tal, os resultados obtidos nesta tese são apresentados em três seções: caracterização dos compostos e das blendas de PFO e P3OT, e das blendas híbridas de PFO:CdSe(ZnS):P3OT, e confecção de dispositivos com estas blendas; caracterização dos compostos, blendas binárias e ternárias envolvendo PDHF, LaPPS 40 e Ir(MDQ)₂(acac), e confecção de dispositivos a partir das blendas ternárias; caracterização óptica e estrutural do copolímero TFB por meio de simulações computacionais (DFT) e experimentação, comparando a qualidade dos resultados obtidos nas simulações. Ao estudar as blendas de PFO:P3OT, nos deparamos com uma emissão intermediária (verde), extrínseca à emissão obtida dos filmes separados de PFO (azul) e P3OT (vermelha). Esta emissão inesperada fez com que as blendas de PFO:P3OT apresentassem emissão ao longo de todo o espectro visível, nos instigando a confeccionar OLEDs que pudessem apresentar emissão branca. Buscando explicar a origem da emissão intermediária, e assim controlar sua emissão, realizamos um estudo aprofundado sobre estas blendas, caracterizando sua absorção, fotoluminescência, tempo de decaimento de emissão, microscopia confocal, dentre outras técnicas. Posterior à caracterização óptica, confeccionamos dispositivos de PFO:P3OT cuja emissão branca não foi satisfatória devido à falta de uma emissão verde mais acentuada. Para contornar esta ausência foram então confeccionados novos dispositivos, agora com a blenda híbrida de PFO:CdSe(ZnS):P3OT, utilizando os pontos quânticos de CdSe(ZnS) com emissão na região do verde, possibilitando chegar a dispositivos com emissão branca estável e que operam em baixas potências. O próximo conjunto de materiais estudado era constituído pelos polímeros PDHF e LaPPS 40, e uma pequena molécula de Ir(MDQ)₂(acac). Realizamos as caracterizações ópticas dos materiais e investigamos a transferência de energia entre cada blenda binária. Após aprender mais sobre os mecanismos de transferência de energia envolvidos, confeccionamos OLEDs de blendas ternárias de PDHF:LaPPS 40:Ir(MDQ)₂(acac), com emissão branca. Por fim, visto a grande aplicabilidade do copolímero TFB na confecção dos dispositivos e a pequena quantidade de trabalhos que versam sobre sua caracterização óptica, optamos por estudá-lo mediante diferentes técnicas experimentais, e ainda, utilizar os métodos computacionais como ferramenta auxiliar na caracterização de suas propriedades. Com essa finalidade, realizamos simulações de DFT para determinar as propriedades vibracionais do TFB sendo seus resultados utilizados na reconstrução do espectro de emissão do composto. Os resultados obtidos via DFT e

experimentalmente foram comparados de forma a demonstrar a qualidade dos métodos computacionais. Os objetivos foram cumpridos, e os resultados alcançados se mostraram promissores e pertinentes para aplicações em larga escala.

Palavras-chave: Polímeros semicondutores. Caracterização eletro-óptica. Dispositivos eletroluminescentes. OLED.

RENZI, Wesley. **Study of the optical and electronic properties of new polymer and hybrid blends for WOLEDs manufacture.** 2019. 177 p. Tese de doutorado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Organic light-emitting devices (OLEDs) have attracted increasing attention from both the scientific community and industry in recent years. The proposal to create a flexible device, with high efficiency and low cost of production have instigated an increase in the research for new materials and blends for the manufacture of OLEDs, in particular those with white emission (WOLEDs). In this thesis, we studied the optical and electronic properties of different blends and, later, we made OLEDs from them, aiming to obtain white emission. For this, the results obtained in this thesis are presented in three sections: characterization of PFO and P3OT composites and blends, and of the PFO: CdSe(ZnS):P3OT hybrid blends, making devices with these blends; characterization of the compounds, binary and ternary blends involving PDHF, LaPPS 40 and Ir(MDQ)₂(acac), and fabrication of devices from the ternary blends; optical and structural characterization of the TFB copolymer making use of computational simulations (DFT) and experimentation, comparing the quality of the results obtained in the simulations. When studying the PFO: P3OT blends, we faced an intermediate (green) emission, extrinsic to the emission obtained from the separated PFO (blue) and P3OT (red) films. This unexpected emission caused the PFO:P3OT blends to emit across the visible spectrum, inciting us to make OLEDs that could have a white emission. In order to explain the origin of the intermediate emission, and to control its emission, we carried out an in-depth study on these blends, characterizing their absorption, photoluminescence, emission decay time, confocal microscopy, among other. After the optical characterization we made PFO:P3OT devices whose white emission was not satisfactory due to the lack of a more pronounced green emission. In order to circumvent this absence, new devices were created, now with the hybrid PFO: CdSe(ZnS):P3OT hybrid blend, using the quantum dots of CdSe(ZnS) with emission in the green region, making it possible to reach stable white emission and operating at low power. The next set of materials studied consisted of the polymers PDHF and LaPPS 40, and a small molecule of Ir(MDQ)₂(acac). We performed the optical characterization of the materials and investigate the energy transfer between each binary blend. After learning more about the energy transfer mechanisms involved, we made OLEDs of PDHF: LaPPS 40: Ir(MDQ)₂(acac) ternary blends, with white emission. Finally, because of the great applicability of the TFB copolymer in the confection of the devices, and the small amount of works on its optical characterization, we have chosen to study it using different experimental techniques, and also to use the computational methods as an auxiliary tool in the characterization of its properties. For this purpose, we performed DFT simulations to determine the vibrational properties of the TFB and its results were used in the reconstruction of the emission spectrum of the compound. The results obtained via DFT and experimentally were compared in order to demonstrate the quality of the computational methods. The objectives were met, and the results achieved were promising and relevant for large scale applications.

Keywords: Semiconductor polymers. Electro-optical characterization. Electroluminescent devices. OLED.

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1.** DISTRIBUIÇÃO ELETRÔNICA DOS ORBITAIS EM UMA LIGAÇÃO ENTRE DOIS ÁTOMOS DE C. OS ESTADOS 1S E 2S, POR ESTAREM MAIS FORTEMENTE LIGADOS AO NÚCLEO, NÃO SÃO APRESENTADOS. OS ESTADOS σ^* E π^* DO ORBITAL 2P APARECEM DESOCUPADOS. ADAPTADA DE (ATKINS; DE PAULA, 2006)..... 28
- Fig. 2.** REPRESENTAÇÃO DAS SUB-BANDAS π E π^* DO BENZENO (N=6) APÓS REALIZADA A DISTRIBUIÇÃO DOS ELÉTRONS. EM VERMELHO SÃO INDICADOS OS NÍVEIS HOMO E LUMO, E TAMBÉM O E_g , REPRESENTANDO O GAP DO MATERIAL. RETIRADA DE (SILVA, 2009)..... 29
- Fig. 3.** UMA EXPLICAÇÃO SIMPLIFICADA DA ORIGEM DOS ORBITAIS LIGANTES E ANTILIGANTES. (A) EM UM ORBITAL LIGANTE, OS NÚCLEOS SÃO ATRAÍDOS PELA ALTA DENSIDADE DE ELÉTRONS PRESENTES NA REGIÃO INTERNUCLEAR. (B) EM UM ORBITAL ANTILIGANTE, A ALTA DENSIDADE DE ELÉTRONS ENCONTRA-SE FORA DA REGIÃO INTERNUCLEAR. ADAPTADA DE (ATKINS; DE PAULA, 2006) 30
- Fig. 4.** EXEMPLIFICAÇÃO DOS ESTADOS FUNDAMENTAL E DOS ESTADOS SINGLETO E TRIPLETO EXCITADOS, E SEUS RESPECTIVOS ELÉTRONS REPRESENTANDO *SPIN UP* (SETA PARA CIMA) E *SPIN DOWN* (SETA PARA BAIXO). ADAPTADA DE (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)..... 33
- Fig. 5.** EXEMPLOS DE TRANSIÇÃO ELETRÔNICA, PRINCÍPIO DE FRANCK-CONDON, PARA DUAS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES ENTRE ESTADOS FUNDAMENTAL E EXCITADO. TRADUZIDA DE (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)..... 35
- Fig. 6.** DIAGRAMA DE JABLONSKI (FIGURA SUPERIOR) E RESPECTIVOS ESPECTROS REPRESENTATIVOS DE ABSORÇÃO, FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA (FIGURA DO MEIO), E AS FAIXAS DE TEMPO NA QUAL OCORREM OS PROCESSOS DE TRANSIÇÃO E RECOMBINAÇÃO (FIGURA INFERIOR). ADAPTADA DE (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)..... 37

FIG. 7.	ESQUEMAS REPRESENTANDO, À ESQUERDA, AS BANDAS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DOS COMPOSTOS D E A, COM A SOBREPOSIÇÃO DA EMISSÃO E ABSORÇÃO, E À DIREITA, AS TRANSIÇÕES ACOPLADAS DOS COMPOSTOS DOADOR E ACEITADOR, ENVOLVIDAS NO PROCESSO. TRADUZIDO DE (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).....	41
FIG. 8.	ESQUEMA DAS TRANSIÇÕES ASSOCIADAS ÀS TAXAS DE DECAIMENTO RADIATIVO E NÃO RADIATIVO DOS ESTADOS SINGLETO E TRIPLETO, E DA TAXA DE CONVERSÃO INTERSISTEMAS. RETIRADO DE (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).....	43
FIG. 9.	ESQUEMA REPRESENTANDO A DIMINUIÇÃO DA INTENSIDADE DE EMISSÃO DE UM COMPOSTO EM FUNÇÃO DO TEMPO. RETIRADA DE (CORDEIRO, 2014).	49
FIG. 10.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DA RECOMBINAÇÃO DOS PORTADORES EM UM OLED. RETIRADA DE (WOUK, 2014).	51
FIG. 11.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA, À ESQUERDA, E DO DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA, À DIREITA, DE UM OLED MONOCAMADA, ONDE UTILIZA-SE VIDRO REVESTIDO COM ITO COMO ÂNODO.	51
FIG. 12.	REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DE UM DISPOSITIVO TRICAMADA.	53
FIG. 13.	DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE 1931. DESTAQUE PARA A COORDENADA (0,33:0,33) QUE REPRESENTA A COR BRANCA.	55
FIG. 14.	FUNÇÃO CROMÁTICA DO OBSERVADOR, DEFINIDO PELA CIE, EM FUNÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA. RETIRADA DE: < HTTPS://COMMONS.WIKIMEDIA.ORG/W/INDEX.PHP?CURID=6233111 >. ...	56
FIG. 15.	NOTAÇÃO POLIMÉRICA (MEROS) DOS COMPOSTOS A) P3OT E B) PFO. RETIRADO DE (RENZI ET AL., 2017).	58
FIG. 16.	ESTRUTURA MOLECULAR DO A) MERO DO LAPPS 40, B) MERO DO LAPPS 66 E C) DA PEQUENA MOLÉCULA DE (IR(MDQ) ₂ (ACAC)). RETIRADO DE (RODRIGUES ET AL., 2012) E < HTTPS://WWW.SIGMAALDRICH.COM/BRAZIL.HTML >, RESPECTIVAMENTE.	59

Fig. 17.	ESTRUTURA MOLECULAR PLANA (À ESQUERDA) E ESTRUTURA GEOMÉTRICA OPTIMIZADA (À DIREITA) DO TFB. NA ESTRUTURA GEOMÉTRICA REPRESENTADA AS ESFERAS BRANCAS, CINZA E AZUL REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO, CARBONO E NITROGÊNIO, RESPECTIVAMENTE.	60
Fig. 18.	NA ESQUERDA, CORTE TRANSVERSAL REPRESENTANDO TODAS AS CAMADAS DE UM DISPOSITIVO, E NA DIREITA, VISÃO FRONTAL DE UM DISPOSITIVO, COM INDICAÇÃO DA CAMADA/ ÁREA ATIVA. RETIRADO E ADAPTADO DE (RENZI, 2015; CORDEIRO, 2017).....	64
Fig. 19.	EM A) FOTOGRAFIA DO ESPECTRÔMETRO UV - 2600 SHIMADZU, E EM B) REPRESENTAÇÃO DO CAMINHO ÓPTICO DO FEIXE DE RADIAÇÃO.	65
Fig. 20.	ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL DE FOTOLUMINESCÊNCIA, ONDE TEM-SE OS SEGUINTE COMPONENTES: 1) FONTE DE EXCITAÇÃO (LÂMPADA DE XE), 2) ESPECTRÔMETRO OCEAN OPTICS, 3) COMPUTADOR PARA AQUISIÇÃO DE DADOS.....	66
Fig. 21.	ESQUEMA DA MONTAGEM DA TÉCNICA DE FOTOLUMINESCÊNCIA, UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO JARREL-ASH E FOTOMULTIPLICADORA: 1) LASER, 2) FILTRO NEUTRO, 3) CHOPPER, 4)LENTE CONVERGENTE, 5) ESPELHO, 6) AMOSTRA, 7) CRIOSTATO, 8) SISTEMA DE VÁCUO, 9) SISTEMA DE CICLO FECHADO DE HÉLIO, 10) SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA, 11) ESPECTRÔMETRO, 12) FOTOMULTIPLICADORA, 13) SISTEMA DE CONTROLE DA FOTOMULTIPLICADORA, 14) LOCK-IN, 15) SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	66
Fig. 22.	ESQUEMA DO SISTEMA EXPERIMENTAL DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO, ONDE TEM-SE OS SEGUINTE COMPONENTES: 1) FONTE LUMINOSA (LÂMPADA DE ALTA POTÊNCIA), 2) MONOCROMADOR DE EXCITAÇÃO, 3) CHOPPER, 4) PRISMA, 5) LENTE DE FOCALIZAÇÃO, 6) ESPELHO, 7) AMOSTRA, 8) CRIOSTATO, 9) SISTEMA DE VÁCUO, 10) SISTEMA DE CICLO FECHADO DE HÉLIO, 11) SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA, 12) MONOCROMADOR DE DETECÇÃO, 13) FOTODETECTOR (OU FOTOMULTIPLICADORA), 14) LOCK-IN, 15) SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.	67
Fig. 23.	ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE EQE.	69

Fig. 24.	ESQUEMA EXPERIMENTAL DO FLUOTIME 200. RETIRADA DE (CORDEIRO, 2014).....	70
Fig. 25.	EXEMPLO ILUSTRATIVO DA APRESENTAÇÃO DE DADOS DO TRES EM 2,5 D. RETIRADO DE (RENZI, 2015).	71
Fig. 26.	ESQUEMA DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE ELETROLUMINESCÊNCIA. 1) KEITHLEY 2400, 2) AMOSTRA, 3) LENTE DE COLETA DA EMISSÃO, 4) ESPECTRÔMETRO, 5) COMPUTADOR DE AQUISIÇÃO DE DADOS. RETIRADA DE (RENZI, 2015).....	73
Fig. 27.	ESQUEMA REPRESENTATIVO DA MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA REALIZAÇÃO DE MEDIDAS ELÉTRICAS. 1) KEITHLEY 2400, 2) AMOSTRA, 3) COMPUTADOR DE AQUISIÇÃO DE DADOS.	73
Fig. 28.	ESPECTROS DE ABSORBÂNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE PFO E P3OT, DEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÃO EM TOLUENO. A EXCITAÇÃO DO PFO FOI REALIZADA EM 375 NM, E A DO P3OT, EM 514 NM.....	78
Fig. 29.	ESPECTROS DE A) ABSORBÂNCIA DAS BLENDS COM 5, 10 E 20 % DE P3OT, E B) FOTOLUMINESCÊNCIA DOS FILMES DE PFO (λ_{exc} 375 NM) E P3OT (λ_{exc} 514 NM), E DAS BLENDS COM 2,5, 5, 10 E 20 % DE P3OT (λ_{exc} 375 NM).....	80
Fig. 30.	ESPECTROS DE A) FOTOLUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO SELETIVA EM 375, 488 E 514 NM E B) FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO COM DETECÇÃO NOS PICOS DE EMISSÃO 570 E 655 NM, DA BLEND DE PFO:P3OT (5 %).	81
Fig. 31.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA E OS AJUSTES UTILIZANDO GAUSSIANAS PARA AS BLENDS DE PFO:P3OT COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE P3OT A) 2,5 %, B) 5 %, C) 10 % E D) 20 %. EM PRETO É APRESENTADO O ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA, EM VERDE AS GAUSSIANAS UTILIZADAS PARA AJUSTAR O ESPECTRO, E EM VERMELHO, A SOMA DAS GAUSSIANAS DE AJUSTE. NO CASO DA BLEND COM 5 % SÃO APRESENTADAS AS NUMERAÇÕES PARA GAUSSIANAS, CUJAS POSIÇÕES NO ESPECTRO E LARGURA DE LINHA SÃO FORNECIDAS NA TABELA 3.	83
Fig. 32.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE SOLUÇÕES DE P3OT EM TOLUENO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	85

Fig. 33.	IMAGENS DA MICROSCOPIA CONFOCAL (A E C) E OS RESPECTIVOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (B E D) DAS REGIÕES SELECIONADAS DA BLENDAS DE PFO:P3OT 5 % EXCITADA EM 405 NM (A E B) E 488 NM (C E D).	87
Fig. 34.	IMAGENS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DAS BLENDAS DE PFO:P3OT COM A) 2,5 %, B) 5 %, C) 10 % E D) 20 % DE CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE P3OT, EXCITADAS EM 488 NM. PARA FACILITAR A LEITURA E ENTENDIMENTO DO QUE ESTÁ APRESENTADO, FOI UTILIZADA UMA BARRA DE 50 μ M JUNTO A CADA IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL.	90
Fig. 35.	A) IMAGEM DE MICROSCOPIA CONFOCAL (E REGIÃO COM ZOOM) DE UMA BLENDAS DE PMMA:P3OT COM 5 % DE P3OT. B) ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DE DUAS DIFERENTES REGIÕES SELECIONADAS DA BLENDAS, PONTO VERMELHO, E PONTO VERDE (FUNDO).	91
Fig. 36.	ESPECTROS NORMALIZADOS DE A) ABSORÇÃO E B) FOTOLUMINESCÊNCIA DOS FILMES DE PFO PREPARADOS A PARTIR DE DIFERENTES SOLVENTES E PROCESSOS DE SECAGEM.	93
Fig. 37.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA NORMALIZADOS DOS FILMES DAS BLENDAS DE PFO:P3OT (5 %) DEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES EM DCB, TL E CHCl ₃	94
Fig. 38.	ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO RESOLVIDA NO TEMPO PARA FILMES DE PFO DEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÃO EM CHCl ₃ , E DEIXADOS PARA SECAR EM ATMOSFERA AMBIENTE. À ESQUERDA SÃO APRESENTADOS OS VALORES DE TEMPO TRANSCORRIDO PARA A OBTENÇÃO DO ESPECTRO, APÓS A EXCITAÇÃO DA AMOSTRA, E À DIREITA, O FATOR MULTIPLICATIVO UTILIZADO PARA NORMALIZAR AS CURVAS.	96
Fig. 39.	ESPECTROS DE DECAIMENTO DE EMISSÃO E RESPECTIVOS IRFS PARA OS FILMES DE A) PFO E P3OT, E B) PARA A BLENDAS PFO:P3OT 5 %.....	97
Fig. 40.	EVOLUÇÃO TEMPORAL (50 A 2650 PS) DA EMISSÃO DA BLENDAS DE PFO:P3OT (5 %) COM EXCITAÇÃO EM 375 NM.	100
Fig. 41.	ESPECTRO DE EMISSÃO DA BLENDAS DE PFO:P3OT (5 %), 2800 PS APÓS A EXCITAÇÃO DO FILME EM 375 NM.	101

Fig. 42.	A) ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA O PFO, P3OT E PARA AS BLENDA PFO:P3OT COM 3, 5 E 7 % DE P3OT. A EXCITAÇÃO DO PFO E DAS BLENDA FOI REALIZADA EM 375 NM, ENQUANTO QUE A EXCITAÇÃO DO P3OT FOI REALIZADA EM 514 NM. B) DIAGRAMA CIE DE COORDENADAS DE EMISSÃO (X:Y) PARA A FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA COM 3, 5 E 7 % DE P3OT.....	105
Fig. 43.	REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs) COM CAMADA ATIVA DE PFO:P3OT.....	107
Fig. 44.	ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA E VALORES DAS COORDENADAS CIE DE EMISSÃO PARA AS BLENDA COM CONCENTRAÇÃO DE A) 3 %, B) 5 % E C) 7 % P3OT.	108
Fig. 45.	A) ESPECTROS NORMALIZADOS DE ELETROLUMINESCÊNCIA A TENSÕES INTERMEDIÁRIAS (~7 V) DOS DISPOSITIVOS DE PFO:P3OT COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE P3OT. B) DIAGRAMA CIE DE COORDENADAS DE EMISSÃO (X:Y) PARA A ELETROLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA COM 3, 5 E 7 % DE P3OT A 7 V.	108
Fig. 46.	ELETROLUMINESCÊNCIA A 13 V DA BLENDA PFO:P3OT 5 %.....	109
Fig. 47.	CURVA J x V (0 A 14 V) PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA PFO:P3OT 5 %.....	110
Fig. 48.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA DE PFO:CdSe(ZNS):P3OT COM CONCENTRAÇÕES (94:02:04) E (92:03:05).....	111
Fig. 49.	REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs) COM CAMADA ATIVA DE PFO:CdSe(ZNS):P3OT.....	112
Fig. 50.	ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA E COORDENADAS CIE DE EMISSÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA SOBRE OS DISPOSITIVOS DE PFO:CdSe(ZNS):P3OT COM CONCENTRAÇÃO A) (92:03:05) E B) (94:02:04).....	113
Fig. 51.	A) ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA A 8 V E B) DIAGRAMA CIE DE EMISSÃO DOS DISPOSITIVOS DE PFO:CdSe(ZNS):P3OT COM CONCENTRAÇÕES (92:03:05) E (94:02:04).	113

Fig. 52.	CURVA J X V E LUMINÂNCIA X V DE 0 A 9 V PARA O DISPOSITIVO COM CAMADA ATIVA PFO: CdSe(ZNS):P3OT (92:03:05).....	114
Fig. 53.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PORTADORES DE CARGA (ELÉTRONS EM PRETO E BURACOS EM BRANCO) E DOS PROCESSOS DE MIGRAÇÃO DE CARGA NOS NÍVEIS HOMO E LUMO NA CAMADA ATIVA DE UM DISPOSITIVO FORMADA PELA BLENDA DE PFO: CdSe(ZNS):P3OT.....	116
Fig. 54.	ESPECTROS NORMALIZADOS DE ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS (A) L40, (B) L66, (C) PDHF E (D) PFO.....	119
Fig. 55.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA (A) PFO:L40, (B) PFO:L66, (C) PDHF:L40, (D) PDHF:L66, COM CONCENTRAÇÕES (99:01), (95:05) E (90:10).....	120
Fig. 56.	INTENSIDADE INTEGRADA DE EMISSÃO (A) DOS MATERIAIS PDHF E L40 NA BLENDA E (B) DA EMISSÃO TOTAL DA BLENDA, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL ACEITADOR PRESENTE.....	122
Fig. 57.	ESPECTROS DE-ABSORÇÃO (TRACEJADO) E FOTOLUMINESCÊNCIA (LINHA CHEIA) DO PDHF (AZUL), L40 (VERDE) E IR(MDQ) ₂ (ACAC) (VERMELHO), DEPOSITADOS A PARTIR DE SOLUÇÕES EM TOLUENO. PARA O PDHF E IR(MDQ) ₂ (ACAC) FOI UTILIZADA EXCITAÇÃO EM 375 NM, E PARA O L40, 458 NM.....	124
Fig. 58.	ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA BINÁRIAS DE (A) PDHF:L40, (B) PDHF:IR(MDQ) ₂ (ACAC), (C) E (D) L40:IR(MDQ) ₂ (ACAC), COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES RELATIVAS DOS MATERIAIS.....	125
Fig. 59.	COMPARAÇÃO DAS EMISSÕES NORMALIZADAS DO L40 PURO E DAS BLENDA PDHF:L40 E PFO:L40.....	127
Fig. 60.	COMPARAÇÃO DAS EMISSÕES NORMALIZADAS DOS FILMES DE IR(MDQ) ₂ (ACAC) PURO E DAS BLENDA COM L40 E PDHF.....	128
Fig. 61.	A) ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA PARA AS BLENDA DE PDHF:L40:IR(MDQ) ₂ (ACAC) EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, COM EXCITAÇÃO EM 375 NM E B) DIAGRAMA CIE DE EMISSÃO DAS BLENDA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	134

Fig. 62.	REPRESENTAÇÃO DOS NÍVEIS DE ENERGIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs) COM CAMADA ATIVA DE PDHF:L40:IR(MDQ)2(ACAC). OS NÍVEIS HOMO E LUMO APRESENTADOS REFEREM-SE AOS VALORES APRESENTADOS NA LITERATURA PARA O PDHF (STÉPHAN; TRAN-VAN; CHEVROT, 2002; CHEN ET AL., 2006), L40 (RODRIGUES ET AL., 2012), E IR(MDQ)2(ACAC) (HE ET AL., 2010).....	135
Fig. 63.	ESPECTROS DE ELETROLUMINESCÊNCIA E TABELA COM AS COORDENADAS DE EMISSÃO CIE DOS DISPOSITIVOS DE PDHF:L40:IR(MDQ)2(ACAC) EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA, PARA AS CONCENTRAÇÕES A) (98,0 : 1,4 : 0,6), B) (98,5 : 1,0 : 0,5) E C) (99,0 : 0,7 : 0,3).....	136
Fig. 64.	CURVA IxV DO DISPOSITIVO DA BLENDA PDHF:L40:IR(MDQ)2(ACAC) COM CONCENTRAÇÃO (98,5 : 1,0 : 0,5).....	137
Fig. 65.	ESPECTROS NORMALIZADOS DE ELETROLUMINESCÊNCIA DAS BLENDS TERNÁRIAS DE PDHF:L40:IR(MDQ)2(ACAC) EM TRÊS DISTINTAS CONCENTRAÇÕES.	138
Fig. 66.	ESTRUTURA MOLECULAR PLANA (À ESQUERDA) E ESTRUTURA GEOMÉTRICA OPTIMIZADA (À DIREITA) DO TFB. NA ESTRUTURA GEOMÉTRICA REPRESENTADA AS ESFERAS BRANCAS, CINZA E AZUL REPRESENTAM OS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO, CARBONO E NITROGÊNIO, RESPECTIVAMENTE.	141
Fig. 67.	DISTRIBUIÇÃO DA SUPERFÍCIE DOS ORBITAIS MOLECULARES DOS ESTADOS DO TFB. À ESQUERDA É APRESENTADA A DISTRIBUIÇÃO DO HOMO, E À DIREITA, A DISTRIBUIÇÃO DO LUMO.	143
Fig. 68.	(A) ESPECTROS DE ABSORÇÃO ÓPTICA E DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO TFB E (B) AJUSTE DO ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO TFB UTILIZANDO GAUSSIANAS.	144
Fig. 69.	FOTOLUMINESCÊNCIA DOS FILMES DE TFB E PFO EM FASES AMORFA E BETA.....	145
Fig. 70.	ESPECTROS DE RAMAN (À ESQUERDA) E INFRAVERMELHO (À DIREITA) DO TFB, OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE E ATRAVÉS DAS SIMULAÇÕES DE DFT.	146

Fig. 71. ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA EXPERIMENTAL (PRETO) E AJUSTE DE FRANCK-CONDON (VERDE) À 82 E 300 K. OS AJUSTES DE FRANCK-CONDON FORAM REALIZADOS UTILIZANDO OS MODOS VIBRACIONAIS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE (A) E (B), E OBTIDOS ATRAVÉS DAS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS DE DFT (C) E (D)..... 148

LISTA DE TABELAS

Tab. 1.	Efeito da transferência de energia nas características de um doador no caso da heterotransferência. Traduzido de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).....	42
Tab. 2.	Efeito da transferência de energia nas características de um doador no caso da homotransferência. Traduzido de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).....	42
Tab. 3.	Posição dos picos e largura de linha das Gaussianas utilizadas para ajustar o espectro de fotoluminescência da blenda PFO:P3OT 5 %.....	82
Tab. 4.	Posição do pico de emissão intermediário para as blendas de PFO:P3OT com diferentes concentrações relativas de P3OT.	84
Tab. 5.	Tempos de decaimento de emissão para os filmes de PFO e P3OT	98
Tab. 6.	Tempos de decaimento de emissão para a blenda PFO:P3OT 5 %.....	98
Tab. 7.	Valores de PLQY obtidos para os filmes de PDHF, L40 e Ir(MDQ) ₂ (acac) e das blendas binárias destes materiais.....	130
Tab. 8.	Tempos de decaimento e respectivas contribuições do PDHF.	131
Tab. 9.	Tempos de decaimento e respectivas contribuições do LaPPS 40.	131
Tab. 10.	Tempos de decaimento e respectivas contribuições do Ir(MDQ) ₂ (acac).....	131
Tab. 11.	Tempos de decaimento da componente em 423 nm, das blenda de PDHF:L40 com diferentes concentrações de L40.	132
Tab. 12.	Tempos de decaimento da componente em 423 nm, das blenda de PDHF: Ir(MDQ) ₂ (acac) com diferentes concentrações de Ir(MDQ) ₂ (acac).....	133
Tab. 13.	Tempos de decaimento da componente em 535 nm, das blenda de L40: Ir(MDQ) ₂ (acac) com diferentes concentrações de Ir(MDQ) ₂ (acac).....	133
Tab. 14.	Comparação do HOMO, LUMO e gap do copolímero TFB, obtidos da literatura e através das simulações computacionais, a partir de diferentes bases e funcionais utilizados.	142
Tab. 15.	Parâmetros dos ajustes gaussianos utilizados no ajuste da fotoluminescência do TFB.	144

- Tab. 16.** Principais frequências de vibração Raman e IV obtidas experimentalmente e através das simulações de DFT para o TFB..... 147
- Tab. 17.** Fator de Huang-Rhys obtido para diferentes modos vibracionais (experimental) em baixa temperatura (82 K) e em temperatura ambiente (300 K)..... 150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE	Variação de Energia
π, σ	Orbital molecular ligante
π^*, σ^*	Orbital molecular antiligante
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
A	Aceitador no estado fundamental
A*	Aceitador no estado excitado
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Carbono
CdSe(ZnS)	Pontos Quânticos de CdSe recobertos com uma casca de ZnS
CI	Conversão interna
CIE	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i> (Comissão Internacional de Iluminação)
CIS	Cruzamento intersistema
D	Doador no estado fundamental
D*	Doador no estado excitado
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
E	Energia
EL	<i>Electroluminescence</i> (eletroluminescência)
eV	ElétronVolt
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais alto ocupado)
HTL	<i>Hole transport layer</i> (camada transportadora de buraco)
Ir(MDQ) ₂ (acac)	Bis(2-metildibenzo[f,h]quinoxalina)(acetilacetato)Iridio(III)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio)
LaPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LaPPS 40	Poli[9,9'-bis-(3'-(t-butilpropanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)]
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado)
nm	Nanômetro

OLEDs	<i>Organic Light Emitting Diodes</i> (Diodo Orgânico Emissor de Luz)
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i> (Célular Fotovoltaica Orgânica)
PDHF	Poli[(9,9-dihexilfluoreno-2,7-dil)
PEDOT:PSS	Poli(3,4 - etilenedioxitiofeno) poli(stirenesulfonato)
PFO	Poli[(9,9-dioctilfluoreno-2,7-dil)
PL	<i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência)
ps	Picosegundos
P3OT	Poli[(3-octiltiofeno-2,5-dil)
RGB	<i>Red Green Blue</i> (Vermelho Verde Azul)
s	<i>Spin</i>
s, p	Orbitais atômicos
sp	Orbital hibridizado
S	<i>Spin total</i>
S ₀	Estado eletrônico singleto fundamental
S ₁	primeiro estado eletrônico singleto excitado
S ₂	segundo estado eletrônico singleto excitado
T ₁	primeiro estado eletrônico tripleto excitado
T ₂	segundo estado eletrônico tripleto excitado
TFB	Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-dil)-co-(4,4'-(N-(4-secbutilfenil)difenilamina)]
V	Volts
W	Watt
WOLED	<i>White Organic Light Emitting Diode</i> (Diodo Orgânico Emissor de Luz Branca)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2. 1	LIGAÇÕES PI NO CARBONO E POLÍMEROS CONJUGADOS	27
2. 1. 1	Os Níveis HOMO e LUMO.....	28
2. 2	INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS.....	32
2. 2. 1	Absorção e Emissão.....	32
2. 3	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA	38
2. 3. 1	Transferência de Energia Radiativa e Não Radiativa Doador-Aceitador	38
2. 3. 2	Taxas de Decaimento e Transferências, Tempo de Decaimento e Eficiência Quântica.....	42
2. 3. 3	Estudando a Transferência de Energia a Partir do Tempo de Decaimento de Emissão e Eficiência Quântica de Fluorescência	45
2.4	TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO	47
2. 5	DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs).....	49
2. 5. 1	Eletroluminescência	50
2. 5. 2	Diagrama de Níveis de Energia no Dispositivo.....	51
2. 6	A EMISSÃO DE LUZ BRANCA NOS DISPOSITIVOS	54
2. 6. 1	Commission Internationale de L'Éclairage (CIE)	54
2. 7	A SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL – MÉTODO DFT	56
3	AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	58
3. 1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	58
3. 1. 1	Preparação das Blendas e Deposição dos Filmes	61
3. 2	CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	62
3. 3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	64
3. 3. 1	Absorção Óptica (AO)	64
3. 3. 2	Fotoluminescência (PL).....	65
3. 3. 3	Fotoluminescência de Excitação (PLE)	67
3. 3. 4	Eficiência Quântica de Fluorescência (EQF)	68
3. 3. 5	Tempo de Decaimento de Emissão.....	69

3.3.6	Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo (Time Resolved Emission Spectroscopy - TRES)	70
3.3.7	Eletroluminescência (EL).....	72
3.3.8	Caracterização Elétrica (Curva I x V)	73
3.3.9	Microscopia Confocal	74
3.3.10	Raman e Infravermelho	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1	AS BLENDS PFO:P3OT E PFO: CdSe(ZnS):P3OT	77
4.1.1	Caracterização Óptica da Blenda PFO:P3OT	78
4.1.1.1	Absorção óptica e fotoluminescência	78
4.1.1.2	Microscopia confocal das blends de PFO:P3OT	86
4.1.1.3	O efeito dos solventes nas blends de PFO:P3OT	92
4.1.1.4	Tempo de decaimento de emissão e espectro de emissão resolvido no tempo das blends de PFO:P3OT.....	95
4.1.2	Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica do PFO, P3OT e blenda PFO:P3OT	101
4.1.3	Utilização de Blendas de PFO:P3OT para Confecção de Dispositivos com Emissão Branca – Caracterização da Fotoluminescência Quanto à Cor de Emissão.....	104
4.1.4	Caracterização Elétrica da Blenda PFO:P3OT.....	106
4.1.5	Caracterização Óptica da Blenda PFO: CdSe(ZnS):P3OT	111
4.1.6	Caracterização Elétrica da Blenda PFO: CdSe(ZnS):P3OT	112
4.1.7	Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e Elétrica das Blendas PFO:P3OT e PFO: CdSe(ZnS):P3OT	116
4.2	A BLENDA PDHF:LaPPS 40:Ir(MDQ) ₂ (acac).....	118
4.2.1	Caracterização Óptica Inicial dos Compostos PDHF, PFO, L40 e L66	118
4.2.2	Caracterização Óptica do Ir(MDQ) ₂ (acac) e as blends formadas com PDHF e L40	123
4.2.2.1	Absorção óptica e fotoluminescência	123
4.2.2.2	Determinando a PLQY do PDHF, L40 e Ir(MDQ) ₂ (acac) e das blends binárias	129

4. 2. 2. 3	As medidas de tempo de decaimento de emissão do PDHF, L40 e Ir(MDQ) ₂ (acac) e das blendas binárias.....	131
4. 2. 2. 4	Caracterização óptica e elétrica das blendas PDHF:LaPPS 40: Ir(MDQ) ₂ (acac)	133
4. 2. 3	Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e Elétrica das Blendas PDHF:LaPPS 40: Ir(MDQ) ₂ (acac).....	138
4. 3	ESTUDO DO TFB POR MEIO DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	140
4. 3. 1	Medidas de Absorção, Fotoluminescência, Raman e Infravermelho do TFB e Resultados das Simulações Computacionais	141
4. 3. 2	Reconstrução da Fotoluminescência Utilizando Franck-Condon	148
4. 3. 3	Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e as Simulações Computacionais do TFB.....	150
5	CONCLUSÃO	152
	REFERÊNCIAS	155
	CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	166
	ARTIGOS PUBLICADOS	167
	TRABALHOS PUBLICADOS	169

INTRODUÇÃO

A demanda por novos dispositivos para iluminação, ou mesmo para a produção de energia vem crescendo muito nos últimos anos. Devido a grande preocupação com a produção de energia limpa, e tendo em vista a necessidade de confeccionar dispositivos cada vez mais eficientes e que promovam menor impacto ambiental é dado destaque ao desenvolvimento de dispositivos orgânicos. As estruturas orgânicas, além de constantemente relacionadas a menores impactos ambientais, frente às inorgânicas, apresentam ainda propriedades de grande interesse comercial, como a citar a maleabilidade física, fácil manipulação estrutural, fácil processabilidade, e ainda, a possibilidade de realizar deposições em largas áreas, tudo isso associado a baixos custos de produção e deposição (ZHONG et al., 2011; CHO et al., 2017).

Uma aplicação muito promissora de emissores orgânicos é a fabricação de diodos orgânicos emissores de luz branca (ANGIONI et al., 2016; KIM et al., 2016; ZHAO et al., 2016) (WOLEDs). Os WOLEDs são geralmente preparados por evaporação térmica de pequenas camadas de moléculas ou por deposição de polímeros processáveis em solução. A fabricação de WOLEDs utilizando misturas de dois ou mais polímeros em solução tem como vantagem o seu preparo simples e possibilidade de deposição em grandes áreas, o que é particularmente atraente no emprego em painéis com iluminação interna, e principalmente para acessórios de iluminação (lâmpadas e placas emissoras de luz), permitindo a iluminação de grandes áreas. Para atingir a emissão branca é necessário que a camada ativa do dispositivo seja composta de um ou mais materiais que emitam os três componentes primários de cor (RGB), que são normalmente obtidos utilizando um material doador com emissão na região do azul (do inglês *Blue*), um emissor verde (do inglês *Green*) e um emissor vermelho (do inglês *Red*). Eles podem ser misturados em uma solução, resultando em uma blenda¹ que emite ao longo de toda a faixa visível, a qual pode ser depositada em um substrato adequado.

¹ Devemos dar uma atenção especial a este termo. Apesar da literatura estar repleta de trabalhos que se referem a blendas, devemos retomar o conceito básico da química sobre soluções (e no nosso caso, conseqüentemente, os filmes formados). Quando misturamos dois ou mais materiais, os mesmos só devem receber a nomenclatura de blenda caso formem um composto homogêneo, isto é, uma solução, mesmo em escala de poucos nanômetros. Desta forma, apesar de nomearmos nossos filmes como blendas (ou seja, soluções homogêneas), veremos no decorrer do trabalho que há como distinguir os materiais que compõe o filme formado, tratando-se, portanto, de

Tendo como enfoque principal a utilização de deposições em larga escala, trabalhar com materiais orgânicos, em especial com soluções poliméricas, permite que técnicas como deposição rolo-a-rolo (SONDERGAARD; HÖSEL; KREBS, 2013; GU et al., 2017) e deposição por spray (XIA; FRIEND, 2006; PARK et al., 2011; HABIBI et al., 2017) sejam empregadas na confecção de novos dispositivos, repercutindo na possibilidade de realizar deposições sobre superfícies maleáveis. Outra vantagem da utilização das blendas poliméricas está na possibilidade de incorporar à solução algumas pequenas partículas/moléculas (blendas híbridas) as quais, caso fossem tratadas isoladamente, necessitariam de uma deposição diferenciada, como por exemplo, a evaporação em alto vácuo, a qual é associada a elevados custos, inviabilizando assim sua aplicação em escalas industriais.

Um dos desafios do estudo de novas blendas poliméricas para aplicações em WOLEDs (YANG et al., 2015; YE et al., 2016) está associado não só à necessidade de encontrar bons materiais para confecção de dispositivos, mas também na necessidade de encontrar uma proporção entre a quantidade dos materiais utilizados, de forma a obter uma emissão de alta intensidade ao longo de todo o espectro visível. Ao reduzir a quantidade de moléculas aceitadoras (de menor energia) utilizadas nas blendas, é possível saturar sua emissão e, portanto, a transferência de energia advinda do doador, permitindo uma emissão mais intensa das moléculas doadoras. Em geral, mais do que encontrar materiais que possuam emissões complementares, alcançar a emissão branca (WU et al., 2010) ($CIE\ x = y = 0,33$) se mostra uma tarefa extremamente complicada. Tudo isso porque a emissão branca não é obtida a partir de uma proporção igual das componentes R, G e B. Desta forma, confeccionar um WOLED vai muito além da simples mistura de materiais em proporções adequadas. É necessário levar em consideração efeitos morfológicos e de transferência de energia e ou carga existentes entre os materiais. Por conta disso, destacamos a importância de um estudo detalhado sobre as propriedades ópticas e as interações existentes entre os compostos.

A busca por combinações de polímeros para alcançar a emissão branca resulta muitas vezes no estudo de misturas do tipo doador-aceitador, que dependem, além dos materiais envolvidos (necessidade de sobreposição dos espectros de

uma mistura heterogênea. Desta forma, o que tomamos como blenda, na verdade é um coloide. Os coloides, por muitas vezes, confundem-se com soluções verdadeiras (blendas) à primeira vista. Contudo, ao utilizarmos equipamentos mais sensíveis, notamos que o filme formado, apresenta aspecto heterogêneo.

emissão e absorção), do solvente (BULOVIĆ et al., 1999; REICHARDT, 2003) e da proporção relativa de materiais nas misturas (HO et al., 2004; HUANG et al., 2006; PRAKASH; KATIYAR, 2012; MA et al., 2017), o que dificulta o trabalho com mais de dois materiais. Outro procedimento que tem sido frequentemente discutido em trabalhos recentes é a construção de dispositivos emissores de luz que incorporam à sua composição misturas de estruturas orgânicas e inorgânicas, também conhecidas como blendas híbridas ou HLEDs (do inglês *Hybrid Light Emitting Diodes*) (BANSAL et al., 2016; XIAO et al., 2017).

Ao nos referirmos à caracterização de distintos compostos, uma alternativa que vem se mostrando viável na caracterização de suas propriedades ópticas, eletrônicas e moleculares é a utilização de métodos semi-empíricos de simulação computacional, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (FAROUIL et al., 2016; DONG; XU; TANG, 2017; MORELLO, 2017) e o método *ab-initio* (KANAI; GROSSMAN, 2007; AGUIRRECHU-COMERÓN et al., 2016). Trabalhando com os parâmetros de simulação, é possível determinar as propriedades de cadeias poliméricas com distintos comprimentos de conjugação (quantidade de meros), além de possibilitar também a simulação das propriedades dessas cadeias quando envoltas por diferentes solventes. Estas simulações, assim como serão apresentadas no decorrer da tese, geralmente são realizadas considerando moléculas isoladas no vácuo, cujos resultados apresentam grande qualidade quando comparados com os obtidos experimentalmente, para filmes do mesmo material. Devido à alta qualidade dos resultados obtidos a partir destas simulações, o DFT vem se mostrando uma alternativa factível para a caracterização de novos materiais com potencial aplicabilidade em dispositivos eletrônicos (BOTTA et al., 2018; WANG et al., 2018; YERSIN et al., 2018; SONG et al., 2019).

Dentre os objetivos gerais que permeiam esta tese temos:

- Estudar e caracterizar as propriedades ópticas e eletrônicas de compostos e blendas para confecção de novos OLEDs e WOLEDs;
- Entender e controlar os processos de transferência de energia em diferentes blendas;
- Criar novas blendas brancas com grande pureza de emissão (0,33;0,33).

A seguir apresentamos como a tese foi estruturada. No capítulo 2 realizamos uma breve revisão bibliográfica dos tópicos mais importantes e necessários para a

compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais, e dos mecanismos de funcionamento dos dispositivos, tais como: formação do HOMO e LUMO, absorção e emissão em polímeros, funcionamento dos OLEDs e diagrama de cromaticidade. Além disso, por se tratar de um tema de grande importância para o trabalho, é feito um levantamento mais aprofundado sobre a transferência de energia.

No capítulo 3 foram descritos os materiais utilizados, bem como a metodologia de preparo das soluções e de deposição dos filmes. Realizamos também a descrição do preparo das blendas estudadas, assim como discutiremos acerca dos procedimentos envolvidos na confecção dos OLEDs. Após estas descrições, apresentamos e discutimos brevemente as técnicas experimentais utilizadas, e, nos casos onde se faz pertinente, são mostradas as montagens experimentais.

No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados obtidos no decorrer da tese. Para facilitar a apresentação e promover maior coerência aos resultados, o capítulo 4 é dividido em três grandes seções, destinadas a retratar em detalhes cada um dos conjuntos de amostras que foram estudados. Ao final de cada seção são apresentadas as conclusões parciais inerentes a cada uma das partes.

Nos capítulos subsequentes, mostramos as conclusões gerais desta tese, as referências bibliográficas utilizadas, e os artigos publicados desde o início do doutorado, até a data da defesa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 LIGAÇÕES PI NO CARBONO E POLÍMEROS CONJUGADOS

Como já se estuda de longa data e tem-se amplamente retratado na literatura, a “química do carbono” demanda uma atenção diferenciada para seu entendimento. Para conseguir entender e explicar as ligações do carbono, e até mesmo alguns casos específicos envolvendo outros elementos, faz-se necessário estudar a fundo um processo chamado de hibridização (ATKINS; DE PAULA, 2006; DIAS; DA SILVA, 2012; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Como nosso foco neste trabalho é especificamente o carbono, iremos deixar de lado os demais casos que possam sofrer hibridização. Dentre as possíveis hibridizações do Carbono (sp^1 , sp^2 e sp^3), no caso dos materiais orgânicos semicondutores do nosso interesse, a que mais nos interessa é a sp^2 , a qual permite que o carbono faça duas ligações simples (σ), e uma ligação dupla (σ e π).

Para entender um pouco melhor sobre as ligações σ e π entre os átomos vamos nos pautar na Teoria do Orbital Molecular (TOM). Na TOM, a ligação entre os átomos é descrita em termos da interação das funções de onda dos orbitais atômicos de cada átomo, formando, no caso dos compostos orgânicos, orbitais do tipo σ e π , a depender do tipo de combinação que ocorre entre os orbitais atômicos de cada átomo envolvido. (ATKINS; DE PAULA, 2006).

Os orbitais moleculares σ são formados pelas interações de orbitais atômicos $sp-s$, $sp-p$, $p-s$ ou $s-s$, onde estes se ligam uns aos outros através de uma sobreposição direta, frontal. Já os orbitais π são formados somente por interações entre orbitais $p-p$, não se conectando diretamente. Neste caso, a ligação se forma lateralmente, através da sobreposição das funções de onda de cada um dos orbitais p . Isso faz com que as ligações do tipo π sejam mais deslocalizadas e fracas do que as ligações σ (ATKINS; DE PAULA, 2006).²

Por fim, quando tratamos dos orbitais moleculares, faz-se necessário entender um outro conceito base, essencial para explicar as energias de ligação, os estados

² Os conceitos aqui abordados estão apresentados resumidamente, servindo como base para o entendimento dos conceitos que serão tratados mais adiante. Para entender melhor as teorias descritas, as ligações e outros aspectos, aconselha-se tomar como base os materiais das referências (ATKINS; DE PAULA, 2006; DIAS; DA SILVA, 2012), onde tais aspectos são discutidos em maiores detalhes.

excitados e a energia de *gap*, com os quais trabalharemos mais adiante. Precisamos entender como a distribuição das funções de onda dos orbitais atômicos interage e se sobrepõe para formar os orbitais ligantes σ e π ($\psi_+ = N (\psi_A + \psi_B)$) e os orbitais antiligantes σ^* e π^* ($\psi_- = N (\psi_A - \psi_B)$). Acontece que estas estruturas apresentam diferentes distribuições eletrônicas em torno do eixo de ligação, sendo que a energia de um estado antiligante (σ^* , π^*) é maior do que a energia de um estado ligante (σ , π). Além disso, as ligações π são mais fracas do que as ligações σ , permitindo que aquelas sejam quebradas mais facilmente.

2. 1. 1 Os Níveis HOMO e LUMO

Quando passamos de um único átomo para um composto formado por diversos átomos, temos uma quantidade significativa de orbitais σ e π . A partir da interação destes orbitais, ocorre o levantamento da degenerescência de cada um deles.

Para auxiliar na visualização destes orbitais é apresentada a Fig. 1 a seguir, com um diagrama representativo dos orbitais moleculares em uma ligação entre dois átomos de carbono. Nessa figura temos a formação dos orbitais moleculares (centro) a partir da sobreposição dos orbitais atômicos sp^2 e p_z de dois átomos de carbono (laterais).

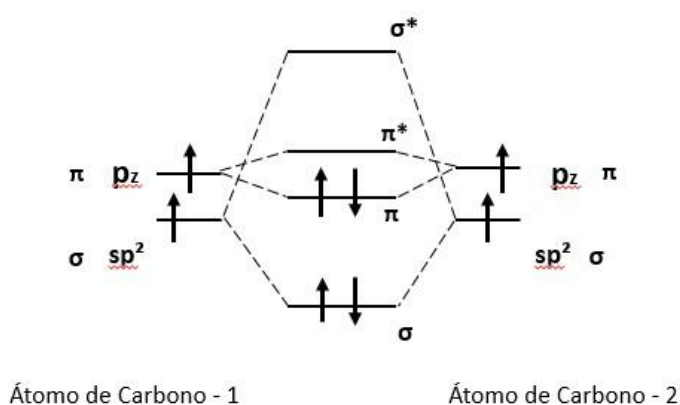


Fig. 1. Distribuição eletrônica dos orbitais em uma ligação entre dois átomos de C. Os estados 1s e 2s, por estarem mais fortemente ligados ao núcleo, não são apresentados. Os estados σ^* e π^* do orbital 2p aparecem desocupados. Adaptada de (ATKINS; DE PAULA, 2006).

A interação dos elétrons presentes nos orbitais p de átomos de carbono vizinhos gera as ligações π , que por sua vez originam as bandas π . Estas bandas π por sua vez comportam em si n sub-bandas π , sendo n o número de átomos de carbono presentes no composto em questão como, por exemplo, no anel de benzeno, $n = 6$. Após a formação dos orbitais moleculares, os elétrons fornecidos por cada átomo de carbono são então distribuídos nos orbitais formados, respeitando o preenchimento dos orbitais de menor energia, neste caso representados por π e σ .

Considerando que cada sub-banda π pode comportar dois elétrons por átomo (daí a questão da degenerescência do *spin*), então no caso de um benzeno, com $n = 6$, teremos 6 sub-bandas π , das quais três delas, as de menor energia, estarão completamente ocupadas com dois elétrons cada (sub-bandas π), e outras três estarão completamente vazias (sub-bandas π^*). Uma representação deste caso é apresentada na Fig. 2, a seguir.

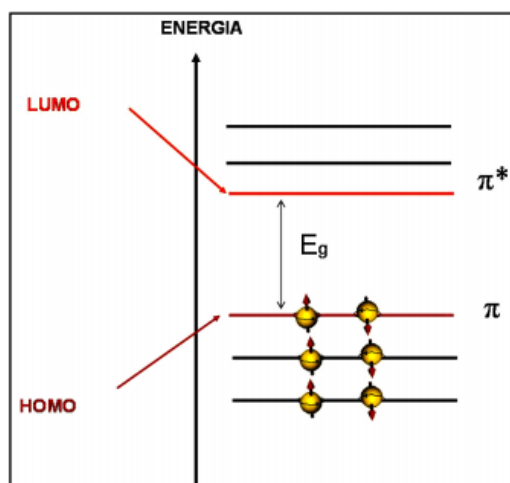


Fig. 2. Representação das sub-bandas π e π^* do benzeno ($n=6$) após realizada a distribuição dos elétrons. Em vermelho são indicados os níveis HOMO e LUMO, e também o E_g , representando o gap do material. Retirada de (SILVA, 2009).

Estes orbitais moleculares (OMs), após realizada a distribuição de todos os elétrons, são então separados em duas categorias: os ocupados (do inglês *Occupied Molecular Orbitals* – OMOs); e os não ocupados (do inglês *Unoccupied Molecular Orbitals* – UMOs).

Devido a alguns fatores como, por exemplo, a diferença de comprimento entre as ligações simples e duplas do carbono, aparece uma faixa de energia proibida (lacuna) entre o último OMO e o primeiro UMO.

Advindo do inglês, denominamos estes estados como *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO). A separação entre estes níveis HOMO e LUMO, denominada de *gap*, é quem define, do ponto de vista da condutividade elétrica, se o material será isolante, semicondutor ou condutor. No caso dos materiais que estudamos, os semicondutores, estes valores da energia de *gap* ficam na faixa espectral do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo.

Embora já tenhamos discutido brevemente o porquê das diferenças de energia existentes entre os estados σ e π , não abordamos a sua diferenciação em relação aos estados antiligantes σ^* e π^* . A diferença entre os estados ligantes e antiligantes é determinada com base na distribuição da nuvem eletrônica em relação aos núcleos atômicos. No caso dos estados ligantes, de menor energia, a nuvem eletrônica do sistema está disposta entre os núcleos dos dois átomos, na região internuclear, ao passo que os orbitais antiligantes apresentam suas nuvens eletrônicas fora da região internuclear, como representado na Fig. 3. Vale ressaltar que a Fig. 3, apesar de representar uma mudança na distribuição da nuvem eletrônica, não representa o efeito desta mudança na posição dos núcleos, os quais na configuração antiligante acabam ficando mais distantes uns dos outros.

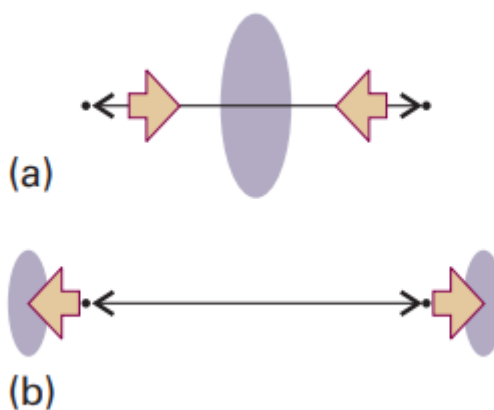


Fig. 3. Uma explicação simplificada da origem dos orbitais ligantes e antiligantes. (a) Em um orbital ligante, os núcleos são atraídos pela alta densidade de elétrons presentes na região internuclear. (b) Em um orbital antiligante, a alta densidade de elétrons encontra-se fora da região internuclear. Adaptada de (ATKINS; DE PAULA, 2006)

Neste ponto destaca-se a importância dos estados π e π^* para os semicondutores orgânicos. A diferença de energia necessária para transferir um elétron entre estes estados é da ordem de alguns poucos eV, correspondendo muitas vezes à radiação na região do visível. Desta forma diz-se que a importância da presença da hibridização do tipo sp^2 está na capacidade destas ligações formarem ligações π que apresentam diferenças de energia na região do visível, tornando-se assim interessantes de se explorar com aplicações em dispositivos emissores de luz e células solares, já que para transferir elétrons dos estados ocupados σ ou π para o estado desocupado σ^* é necessária uma quantidade de energia muito grande, o que nos permite desconsiderar estas interações em nossos estudos. Contudo, a presença das ligações σ tem papel crucial na manutenção da estrutura dos compostos que estudamos, uma vez que a espinha dorsal da cadeia acaba se mantendo sem muitas alterações, após a excitação da mesma (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

A partir da análise do exemplo do benzeno, acima citado, é possível perceber que em moléculas conjugadas, naquelas que existe uma alternância entre ligações simples e duplas, podemos desconsiderar as interações do tipo σ , devido à sua alta energia, deixando a caracterização das propriedades ópticas do material por conta das ligações π .

Quando falamos sobre polímeros conjugados, tratamos de compostos que apresentam alternância de ligações simples e duplas. Porém, tal alternância não necessariamente deve ocorrer ao longo de todo o polímero, mas sim na cadeia principal ou espinha dorsal (*backbone*) da molécula. Desta forma, apesar de alguns polímeros e pequenas moléculas apresentarem o mesmo número de C na cadeia principal, e, conseqüentemente, ligações π , suas propriedades são alteradas com base nas estruturas conectadas à cadeia principal. Dentre as diversas estruturas que podem se ligar à cadeia principal temos, por exemplo, as cadeias do tipo alquil (C_nH_{2n+1}), que geralmente atuam modificando a solubilidade do composto (no caso de polímeros), agindo como espaçadores entre as cadeias principais (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Além disso, algumas cadeias laterais podem atuar modificando as propriedades do material, dando ao composto características de doador ou receptor de elétrons, ou mesmo deslocando seus picos de absorção e emissão (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

2. 2 INTERAÇÃO DA LUZ COM SISTEMAS ORGÂNICOS

Antes de chegar na confecção de dispositivos emissores de luz, é necessário que seja feita toda a caracterização básica dos compostos, entendendo como estes materiais absorvem a luz que incide sobre eles, para que assim, seja possível entender como eles devem emitir luz, seja através da estimulação óptica ou elétrica. Neste capítulo será discutido brevemente a interação dos fótons com os materiais orgânicos, desde sua absorção, resultando na promoção de um elétron do estado fundamental para o estado excitado, até a emissão da molécula, quando este elétron retorna para o estado fundamental.

2. 2. 1 Absorção e Emissão

Quando um fóton com energia adequada (equivalente ou superior à energia de *gap*) interage com um material semicondutor, ocorre a excitação de um elétron, inicialmente presente no estado S_0 (estado fundamental), para um estado excitado S_1 (primeiro estado excitado). Uma vez promovido, este elétron tende a retornar para seu estado fundamental, seja por meio de processos radiativos (emissão de luz, fluorescência), ou então por processos não radiativos (por exemplo, os processos de interação dos portadores com as vibrações da rede, fônons).

Ao tratar tanto da absorção quanto da emissão, é importante levar em conta o spin dos elétrons envolvidos no processo. Segundo a regra de exclusão de Pauli, o par de elétrons presentes no estado fundamental deve necessariamente apresentar *spins* opostos (+1/2 e -1/2), o que gera um *spin* total $S=0$. A excitação por um fóton não deve alterar o estado de spin do elétron, mantendo $S=0$. Assim, tanto o estado fundamental S_0 quanto o estado excitado S_1 devem apresentar a mesma multiplicidade de *spin* ($M = 2S+1$) $M=1$, sendo esta conhecida como uma transição entre estados singletos. Uma das regras de seleção diz que transições envolvendo estados de diferentes multiplicidades de *spin* são proibidas.

Embora sejam as transições singleto-singleto as que iremos estudar e dar destaque, existe outra possível transição que pode ocorrer. Em determinadas circunstâncias, como por exemplo, na presença de átomos pesados em meio à estrutura da molécula, o *spin* do elétron promovido pode se alterar (*spin flip*), ficando

paralelo ao do outro elétron, e conseqüentemente alterando tanto o *spin* total $S=1$, quanto a multiplicidade de *spin* $M=3$. Neste caso, após a promoção do elétron de $S_0 \rightarrow S_1$, ocorre então a transição intersistema (ISC), na qual o elétron inverte seu *spin* e vai de $S_1 \rightarrow T_1$. T_1 é conhecido como estado excitado tripleto, cuja energia é inferior à energia do S_1 (ATKINS; DE PAULA, 2006). Por se tratar de uma transição "proibida", quando o elétron consegue retornar de $T_1 \rightarrow S_0$ temos um processo conhecido como fosforescência, o qual é caracterizado por ser uma transição com tempo de decaimento mais elevado do que a fluorescência.

A fim de melhor caracterizar estas relações de *spin* de cada estado, é apresentado um esquema na Fig. 4, na qual são retratados os elétrons com diferentes *spins* (*up* e *down*) presentes nos estados fundamental S_0 , e nos estados excitados singleto S_1 e tripleto T_1 .

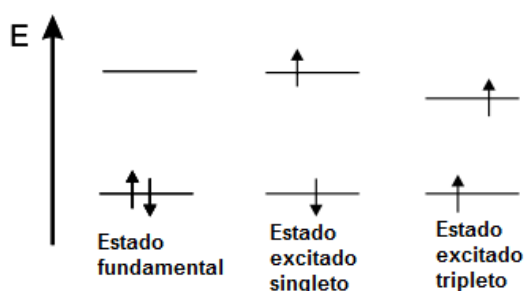


Fig. 4. Exemplificação dos estados fundamental e dos estados singleto e tripleto excitados, e seus respectivos elétrons representando *spin up* (seta para cima) e *spin down* (seta para baixo). Adaptada de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012)

Outro ponto essencial, e que serve de base tanto para entender as transições, como também é utilizado no capítulo 4.3, que trata da utilização de simulações computacionais na determinação das propriedades do copolímero TFB, é o princípio de Franck-Condon. Como foi discutido anteriormente, a energia de um dado composto está associada à forma como a nuvem eletrônica se distribui em torno dos núcleos dos seus átomos. Ao ser excitado, ocorre então uma alteração na distribuição da nuvem eletrônica do composto, caracterizando configurações espaciais distintas para os núcleos dos átomos nos estados fundamental e excitado. Desta forma, com diferentes configurações, e conseqüente separação entre os núcleos, os átomos acabam apresentando diferentes potenciais, assim como será retratado mais à frente na Fig. 5.

Segundo o princípio de Franck-Condon, como o elétron possui massa muito inferior à do núcleo, pode-se dizer que sua transição do estado eletrônico fundamental para o estado excitado ocorre muito mais rapidamente do que a resposta do núcleo a tal mudança de configuração eletrônica. Assim, o elétron tende a manter uma configuração nuclear no estado excitado bem próxima a que ele tinha quando no estado fundamental, realizando uma transição vertical (FRANCK; DYMOND, 1926; KLESSINGER; MICHL, 1995; DIAS; DA SILVA, 2012).

Complementar a estas transições verticais, devem ser consideradas também as distribuições das funções de onda para cada estado, as quais irão interferir diretamente nas intensidades de absorção e emissão do composto. Os estados vibracionais associados a cada configuração nuclear são obtidos ao se resolver a equação de Schrödinger para um oscilador anarmônico, a qual uma possível solução é dada pelo potencial de Morse. Como apresentado na Fig. 5, as intensidades das transições são regidas pela sobreposição das funções de onda de cada estado (fundamental e excitado, com os respectivos estados vibracionais). Assim, duas moléculas que tenham níveis de energia parecidos podem apresentar espectros de absorção e emissão com distintas contribuições (intensidades) entre os estados puramente eletrônico e vibracionais, variando devido aos deslocamentos dos níveis fundamental e excitado (A e C), como apresentado nos espectros B e D da Fig. 5.

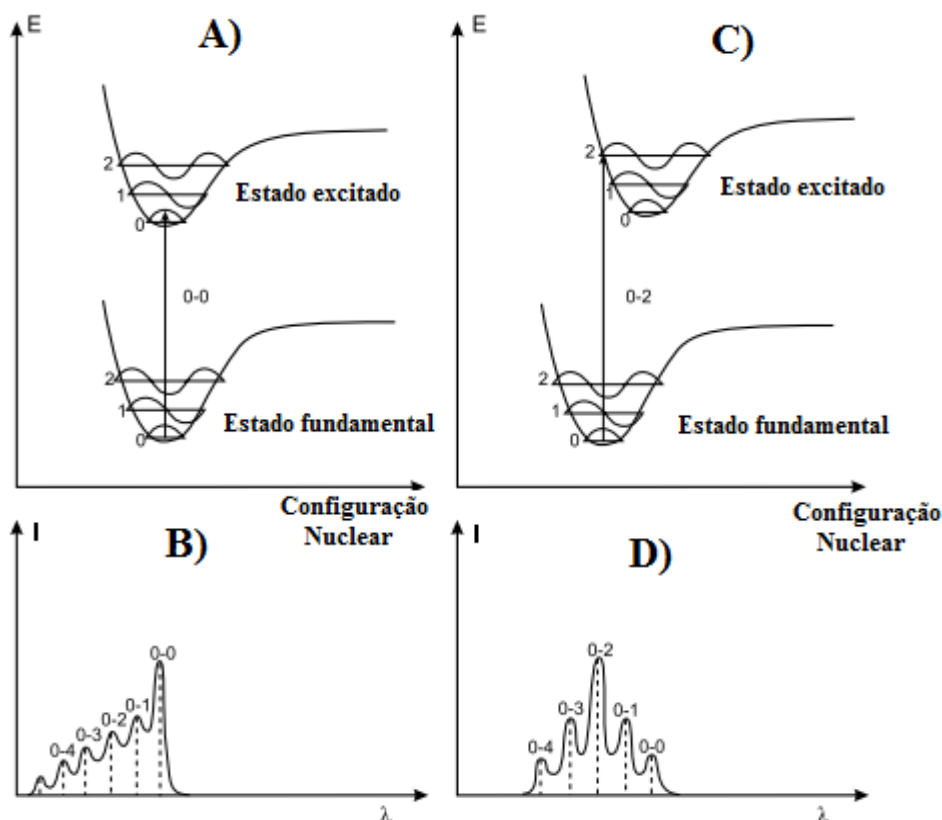


Fig. 5. Exemplos de transição eletrônica, princípio de Franck-Condon, para duas diferentes configurações entre estados fundamental e excitado. Traduzida de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Falando especificamente da absorção dos compostos, segundo a distribuição de Boltzmann, à temperatura ambiente, quase todas as moléculas estão no estado vibracional mais baixo do estado fundamental. Transições do estado vibracional 0 do estado eletrônico fundamental para o estado vibracional 0 do estado eletrônico excitado são conhecidas por transições puramente eletrônicas (0-0). Já as demais transições vibrônicas são representadas por 0-1, 0-2, 0-3, ..., e retratam transições entre estados acoplados, ou seja, uma transição entre estados eletrônico-vibracionais. Suas intensidades dependem exclusivamente da posição e da forma das curvas de potencial, assim como descrito anteriormente (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Em relação aos processos de emissão, temos diferentes mecanismos através dos quais o elétron pode retornar do estado excitado para o fundamental, seja de forma radiativa ou não radiativa.

No caso dos decaimentos radiativos, ou luminescência, esta pode ser subdividida em: fotoluminescência, eletroluminescência, termoluminescência, etc,

dependendo da forma como o composto é excitado; enquanto que para os decaimentos não radiativos, temos a possibilidade de decaimento através de vibrações da rede (fônons), decaimento através de defeitos na rede e impurezas, e a possibilidade de retornar ao estado fundamental transferindo sua energia para outro composto através do mecanismo de transferência de energia, o qual será discutido mais adiante.

Dando enfoque à luminescência, voltamos ao que foi discutido anteriormente sobre as transições dos estados singleto (fotoluminescência) e tripleto (fosforescência). Enquanto a fluorescência está relacionada com as transições do tipo singleto-singleto, mais rápidas (10^{-10} a 10^{-7} s), a fosforescência é uma transição tripleto-singleto, proibida pelas regras de seleção, e por esse motivo, apresenta um tempo muito maior (10^{-6} a 1 s) (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Uma das formas mais convenientes de expressar as transições eletrônicas e os demais processos que ocorrem em uma molécula é utilizando o diagrama de Jablonski, na Fig. 6. Nele, S_0 , S_1 e S_2 representam os estados singletos fundamental, primeiro eletrônico excitado e segundo eletrônico excitado, respectivamente. De forma equivalente, T_1 e T_2 representam os estados eletrônicos excitados tripleto. As linhas horizontais finas acima de cada estado eletrônico (S e T) representam os estados vibracionais.

Ao ser promovido para o estado excitado, o elétron tende, por meio de vibrações na rede, ir para o estado vibracional menos energético do estado eletrônico excitado em que se encontra e, então, a partir deste, decair para o estado eletrônico fundamental, emitindo radiação. Quando esta recombinação ocorre entre estados singletos, onde o caso mais comum é a transição $S_1 \rightarrow S_0$, temos então o fenômeno chamado de fluorescência. É comum observar que o espectro de emissão das amostras se encontra em maiores comprimentos de onda, quando comparado aos espectros de absorção. Isto acontece porque na absorção ocorre a excitação de um elétron do estado vibracional 0, do estado eletrônico fundamental, para um estado vibracional (0, 1, 2, 3, ...) do estado eletrônico excitado. Por outro lado, na emissão, o elétron decai a partir do estado vibracional 0 do estado eletrônico excitado para um estado vibracional (0, 1, 2, 3, ...) do estado eletrônico fundamental (Fig. 6)(LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

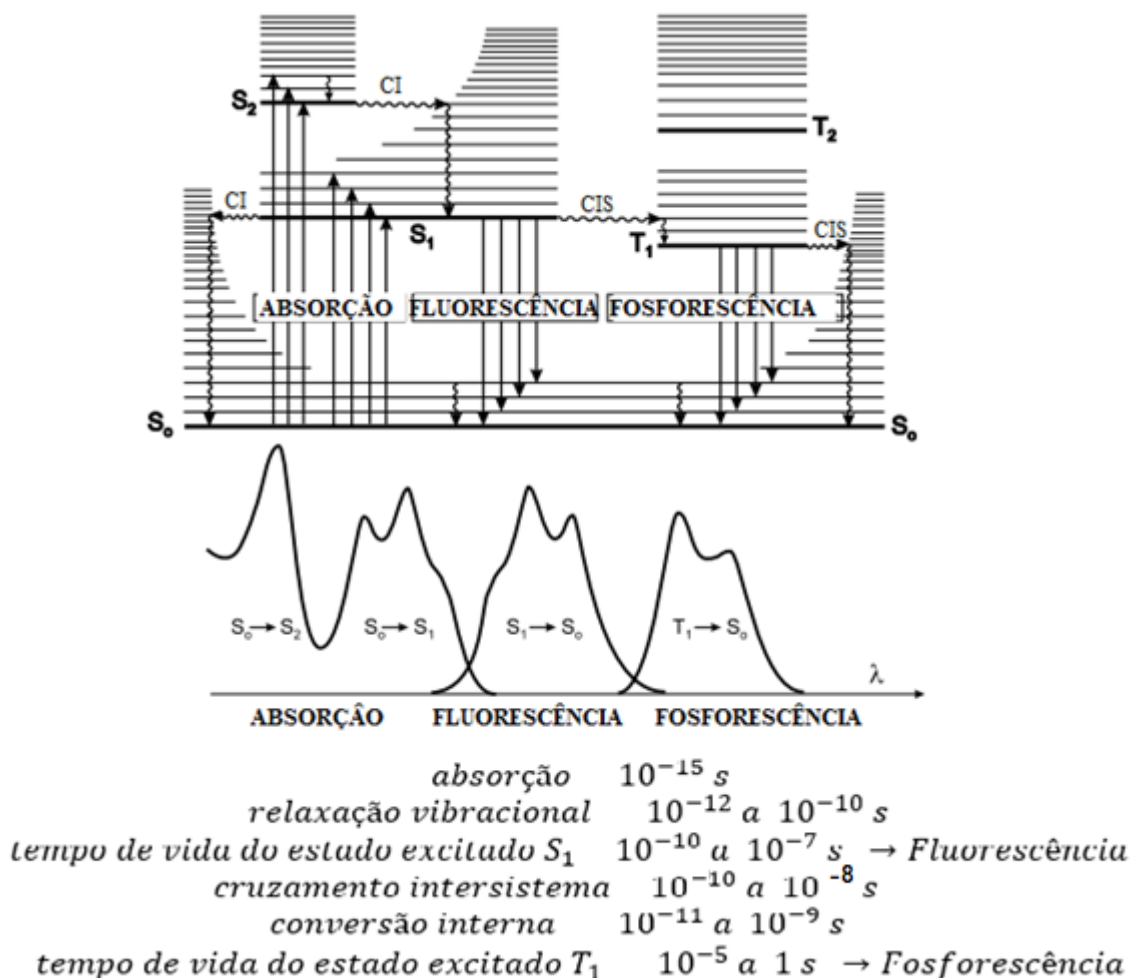


Fig. 6. Diagrama de Jablonski (figura superior) e respectivos espectros representativos de absorção, fluorescência e fosforescência (figura do meio), e as faixas de tempo na qual ocorrem os processos de transição e recombinação (figura inferior). Adaptada de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

A conversão interna, representada por CI no diagrama, indica um processo não radiativo (seta ondulada) no qual o elétron decai, conservando seu *spin*, de um estado singleto mais energético para um estado singleto menos energético ($S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$) através de vibrações na rede. Já o cruzamento inter-sistema, CIS, é outro processo não radiativo que associa dois estados com multiplicidade de *spin* diferentes. Por meio de interações *spin*-órbita é possível que o elétron passe de $S_1 \rightarrow T_1$, ou mesmo de $T_1 \rightarrow S_0$, envolvendo também as vibrações da rede devido à diferença de energia entre S_1 e T_1 . Vale destacar que os CIS são transições que, apesar de serem a princípio proibidas, ocorrem rápido o suficiente para poderem “competir” com as CI e a fluorescência. Além disso, este tipo de conversão pode ser favorecida com a utilização de átomos pesados (Pb, Br, etc.) em meio às cadeias das moléculas (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Para um maior entendimento sobre os estados tripletos, suas emissões e interações com os estados singletos, é proposta a leitura do artigo de revisão (KÖHLER; BÄSSLER, 2009), intitulado *Triplet states in organic semiconductors*.

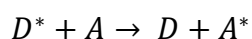
2.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA

Nesta seção iremos discutir em maiores detalhes os processos de transferência de energia, em particular os de transferência de energia não radiativa, além de definir os parâmetros eficiência quântica de fluorescência – EQF (ϕ), tempo de decaimento de emissão (τ) e taxas de decaimento (k).

2.3.1 Transferência de Energia Radiativa e Não Radiativa Doador-Aceitador

A transferência de energia representa para nós um ponto de extrema significância no desenvolvimento deste trabalho. Em geral, falar em transferência de energia significa descrever um processo através do qual uma dada molécula no estado excitado pode decair para o estado fundamental sem emitir radiação. Este processo de transferência de energia, no caso deste trabalho, tem uma grande significância para explicar as emissões das blendas poliméricas que foram trabalhadas. Para entender a essência deste processo, nomeamos uma molécula doadora (D), inicialmente no estado excitado, a qual representamos com um * (D^*), e uma molécula aceitadora (A), inicialmente no estado fundamental.

A molécula doadora interage com a molécula aceitadora, transferindo energia para esta, promovendo-a para o estado excitado ($A \rightarrow A^*$). Como consequência, a molécula doadora volta para seu estado fundamental ($D^* \rightarrow D$). Esquematicamente, este processo pode ser descrito da seguinte maneira:



Este processo de transferência de energia pode ser observado tanto na interação de moléculas iguais, homotransferência, quanto na interação de moléculas diferentes, heterotransferência. Embora existam alguns lugares que consideram que

os processos de transferência de energia possam ocorrer tanto radiativamente (emissão e absorção), quanto não radiativamente (transferência Förster e Dexter), há praticamente um consenso na literatura que desconsidera as transferências radiativas como transferência de energia, nomeando esse processo de efeito filtro.

Embora o processo de transferência de energia pareça algo simples, para que ela possa ocorrer entre moléculas diferentes (heterotransferência) é necessário que algumas condições sejam satisfeitas, sendo estas: a distância entre a molécula doadora e aceitadora seja da ordem de poucos nm; sobreposição, mesmo que parcial, da emissão do composto doador com a absorção do composto aceitador (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Já no caso de moléculas iguais (homotransferência), este processo de transferência de energia passa a ser muito mais comum e simples. Neste caso ocorre transferência entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação, nas quais há uma ligeira alteração nos níveis de energia das moléculas. Neste caso temos a transferência das moléculas de menor conjugação (maior energia) para as moléculas de maior conjugação (menor energia). A simples ocorrência deste processo causa um deslocamento da emissão da amostra em relação a sua absorção, provocando um deslocamento da emissão para menores energia, fenômeno conhecido por deslocamento de Stokes (em inglês, *Stokes Shift*) (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Vamos discutir um pouco o efeito filtro e, com mais detalhes, a transferência de energia do tipo Förster, a qual utilizaremos durante as discussões do trabalho.

O efeito filtro ocorre mediante o processo de emissão e absorção de um fóton. A molécula doadora no estado excitado (D^*) decai para seu estado fundamental (D), a partir da emissão de um fóton com energia $h\nu$. Este fóton, por sua vez, é absorvido pela molécula aceitadora no estado fundamental (A), a qual passa então para o estado excitado (A^*). Para que este tipo de processo ocorra, é necessário que a separação entre as moléculas seja superior ao comprimento de onda do fóton emitido. Uma característica marcante deste processo aparece no espectro de emissão das amostras, onde é possível notar a diminuição da intensidade de PL na região de sobreposição dos espectros de emissão do doador e de absorção do aceitador. Neste caso, o efeito filtro acaba provocando uma distorção no espectro de emissão do doador, diferentemente do que ocorre no caso da transferência não radiativa, na qual

ocorre somente a diminuição da intensidade nesta região (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Para que a transferência de energia não-radiativa ocorra é necessário que haja uma interação entre o doador excitado e o aceitador no estado fundamental. Essa interação pode ser Coulombiana ou devida à sobreposição dos orbitais moleculares, sendo esta última de curto alcance. Para o caso em que as transições entre os estados excitado e fundamental tanto do doador como do aceitador são permitidas, a interação Coulombiana é predominante (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). A interação Coulombiana entre a molécula doadora e a aceitadora pode ser do tipo dipolo-dipolo, que é uma interação de longo alcance (caso em que é chamado de mecanismo de Förster), ou interação multipolar, que é de curto alcance.

A interação entre o doador no estado excitado (D^*) e o aceitador no estado fundamental (A), quando satisfeitas as condições citadas acima, faz com que o doador vá do estado excitado para o estado fundamental e o aceitador vá do estado fundamental para o excitado, ocorrendo assim a transferência de energia sem que ocorra emissão e absorção de radiação.

Na transferência de energia do tipo Förster temos uma interação do tipo dipolo-dipolo, e esse tipo de transferência por vezes é denominada de transferência de energia de ressonância. Para que tal transferência ocorra, a separação entre as moléculas, em via de regra, deve estar entre 1 e 10 nm, ou seja, da ordem do raio de Förster para o composto, o qual será discutido logo adiante. Neste caso, diferentemente do efeito filtro, ocorre uma diminuição da emissão das estruturas doadoras como um todo (e não mais especificamente na região de sobreposição entre doador e aceitador), e ocorre também a redução no tempo de vida de emissão (tempo de decaimento de emissão) do doador (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Na Fig. 7 apresentamos dois esquemas que elucidam um pouco melhor a questão de sobreposição espectral e de transições ressonantes.

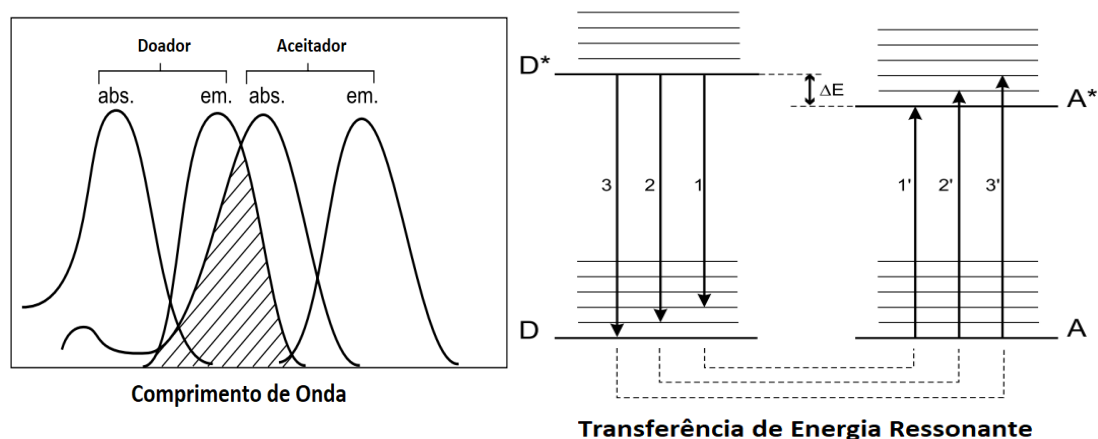


Fig. 7. Esquemas representando, à esquerda, as bandas de absorção e emissão dos compostos D e A, com a sobreposição da emissão e absorção, e à direita, as transições acopladas dos compostos doador e aceitador, envolvidas no processo. Traduzido de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

No caso das transferências de energia do tipo Förster, vale destacar que o valor do raio de Förster (o qual delimita a possibilidade de ocorrência da transferência de energia) pode variar de acordo com a morfologia das amostras e filmes estudados. Morfologicamente, caso se trabalhe com moléculas com extensas ramificações, há uma maior dificuldade na transferência de energia, dada a separação entre as moléculas, enquanto que para pequenas moléculas, e pequenas cadeias poliméricas, existe uma maior facilidade para que tal transferência ocorra, visto a proximidade destas (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

A expressão para a taxa de transferência de energia para a interação de Förster é dada por (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012):

$$k = \left(\frac{1}{\tau}\right) \left(\frac{R_0}{r}\right)^6$$

onde r representa a distância entre o doador e o aceitador, τ o tempo de vida da fluorescência do doador na presença do aceitador, e R_0 é o raio de Förster. Portanto, a taxa de transferência de energia depende basicamente da distância entre as moléculas doadora e aceitadora, e da sobreposição das bandas de emissão e absorção destas.

Para entender um pouco melhor as diferenças entre transferência de energia e efeito filtro para ambas homo e heterotransferência, são apresentadas as Tab. 1 e Tab. 2, traduzidas de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Tab. 1. Efeito da transferência de energia nas características de um doador no caso da heterotransferência. Traduzido de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Características da emissão do doador	Transferência radiativa (efeito filtro)	Transferência não radiativa
Espectro de Fluorescência	Modificado na região de sobreposição espectral	Não se altera
Intensidade de fluorescência no estado estacionário	Diminuída na região de sobreposição espectral	Diminuída sempre pelo mesmo fator, independentemente do $\lambda_{\text{emissão}}$
Tempo de decaimento de emissão	Não se altera	Diminui

Tab. 2. Efeito da transferência de energia nas características de um doador no caso da homotransferência. Traduzido de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Características da emissão	Transferência radiativa (efeito filtro)	Transferência não radiativa
Espectro de Fluorescência	Modificado na região de sobreposição espectral	Não se altera
Intensidade de fluorescência no estado estacionário	Diminuída na região de sobreposição espectral	Diminuída sempre pelo mesmo fator, independentemente do $\lambda_{\text{emissão}}$
Tempo de decaimento de emissão	Aumenta	Não se altera

2.3.2 Taxas de Decaimento e Transferência, Tempo de Decaimento e Eficiência Quântica

Quando tratamos dos processos de transferência de energia, temos implicações em outras propriedades dos materiais, tais como o seu tempo de decaimento de emissão (τ) e sua eficiência de emissão (ϕ). Nesta seção pretendemos definir melhor estes parâmetros e entender como eles se relacionam com os processos de transferência de energia. Para tal, apresentamos a Fig. 8, na qual são representadas as transições relacionadas às taxas de decaimento radiativo (linhas

retas verticais) k_r^S e k_r^T , às taxas de decaimentos não radiativos (linhas onduladas) k_{ic}^S e k_{nr}^T e ao cruzamento intersistema, com sua respectiva taxa, k_{isc} .

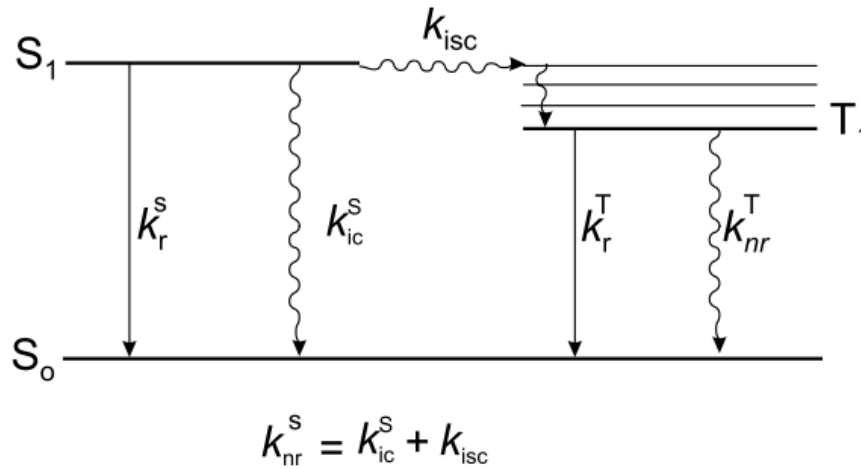


Fig. 8. Esquema das transições associadas às taxas de decaimento radiativo e não radiativo dos estados singleto e tripleto, e da taxa de conversão intersistemas. Retirado de (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

A partir do esquema apresentado é possível definir que todos os portadores que são gerados no composto poderão seguir por dois caminhos para retornar ao estado fundamental, o decaimento radiativo e o decaimento não radiativo. No caso do decaimento não radiativo iremos considerar duas possibilidades: a conversão interna e o cruzamento intersistema, cujas taxas estão relacionadas por $k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}$; enquanto que para o decaimento radiativo, a partir do estado S (fluorescência), temos somente uma possibilidade cuja taxa é representada por k_r^S . Como em nosso trabalho não estamos preocupados com a fosforescência (resultado do decaimento a partir do estado T, decorrente do cruzamento intersistema), vamos voltar nossa atenção somente para o estado singleto.

Agora, com base nestas relações, vamos estabelecer que sobre nosso material incide um pulso de luz que promove uma dada quantidade de portadores para o estado excitado $[A^*]_0$. A partir do momento no qual ocorre a excitação teremos então que a população do estado excitado é dada por $[A^*]$, de tal forma que a despopulação (negativa) do estado excitado depende das taxas k_{nr}^S e k_r^S , tal que:

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[A^*]$$

Uma solução desta equação diferencial é:

$$[A^*] = [A^*]_0 e^{\left(\frac{-t}{\tau}\right)}$$

onde definimos que $\tau = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$, que representa o tempo de decaimento de emissão do estado excitado singleto. Ou seja, o tempo de decaimento do composto está relacionado às suas taxas de decaimento radiativo e não radiativo. Vale destacar aqui que caso não houvesse nenhum canal de decaimento não radiativo, o tempo de emissão seria escrito como que $\tau_r = \frac{1}{k_r^S}$, o qual é denominado como tempo de vida radiativo (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Embora interessante, sabemos que tal situação é utópica, sendo que todos os materiais que temos à disposição para trabalhar apresentam decaimentos não radiativos, os quais interferem consideravelmente no valor de τ .

Como apresentado na equação anterior, o tempo de decaimento de emissão, ou por vezes chamado de tempo de vida τ , representa o tempo estatístico necessário para que a intensidade de emissão, ou no caso a quantidade de portadores do estado excitado, caia para $1/e$ do valor inicial. O ponto chave por detrás dos tempos de decaimento de emissão é que estes podem ser considerados como propriedades intrínsecas de um material em situações bem estabelecidas, como a citar, por exemplo, uma solução à concentração fixa. Desta forma, mudanças nos tempos de decaimento de emissão podem ajudar a entender melhor sobre a morfologia da amostra, sua transferência de energia, dentre outras características (LAKOWICZ, 2006; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Como destacado por Valeur em sua obra (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012), o tempo de decaimento τ é uma das características mais importantes de uma molécula fluorescente, pois a partir dele podemos definir uma janela de tempo para observar a dinâmica da molécula. O que é chamado de “vida pública” da molécula compreende um intervalo de tempo que vai de $\sim \tau/100$ (“vida privada”) até 10τ (“morte”). Para os compostos orgânicos, os tempos de vida de fluorescência estão em torno de algumas dezenas de picosegundos, podendo chegar a algumas centenas de nanosegundos, enquanto que os tempos da fosforescência vão de microssegundos a segundos.

Uma vez que uma molécula ao ser excitada apresente somente dois caminhos possíveis para retornar ao seu estado fundamental (processo radiativo e não radiativo), podemos definir a eficiência quântica de fluorescência (EQF, ϕ) a partir de uma relação simples:

$$EQF (\phi) = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = \frac{n^\circ \text{ de fótons emitidos}}{n^\circ \text{ de fótons absorvidos}}$$

onde a EQF é a razão entre a quantidade de fótons emitidos pela molécula e a quantidade de fótons absorvidos.

Ainda em função da EQF, como já definimos que $\tau = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$, podemos então escrever a EQF em função da taxa de decaimento radiativo e do tempo de decaimento de emissão:

$$\phi = \frac{k_r^S}{k_r^S + k_{nr}^S} = k_r^S \tau$$

Desta forma, a partir das medidas do tempo de decaimento e da EQF é possível determinar a taxa de decaimento radiativo, e conseqüentemente, determinar a taxa do decaimento não radiativo. No caso de compostos que apresentem fosforescência é possível ainda determinar sua eficiência de fosforescência, taxa de decaimento de fosforescência e taxa de cruzamento intersistema, como demonstrado em (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

2.3.3 Estudando a Transferência de Energia a Partir do Tempo de Decaimento de Emissão e Eficiência Quântica de Fluorescência

Até agora nós mostramos como estão relacionadas a EQF, tempo de decaimento de emissão e as taxas de decaimento de um dado composto. Nesta seção iremos discutir um pouco mais a fundo como podemos trabalhar com estes parâmetros e o que devemos medir para que seja possível determinar a transferência de energia em misturas simples (blendas) compostas por um material doador e um material

aceitador. Para tal vamos abordar dois diferentes métodos: estado estacionário e dependência temporal.

Ao adicionarmos uma certa quantidade de material aceitador junto ao material doador, por conta da transferência de energia, devemos observar um decréscimo na EQF do doador. Desta forma, no caso das medidas de estado estacionário é possível determinar a eficiência da transferência de energia do doador para o aceitador a partir da relação:

$$\phi_T = 1 - \frac{\phi_D}{\phi_D^0}$$

onde ϕ_T representa a eficiência de transferência de energia entre os compostos, ϕ_D é a EQF do doador na presença do aceitador, e ϕ_D^0 , a EQF do doador sozinho. Desta forma, a partir de duas distintas medidas de EQF é possível determinar a eficiência de transferência de energia entre os materiais. Embora simples, trabalhar com estas medidas exigem uma ressalva importante. A EQF de um composto pode variar em função da espessura do filme, ou da concentração do mesmo. Desta forma, cuidados extras devem ser tomados de forma a evitar erros, e conseqüentemente, a obtenção de uma eficiência de transferência de energia equivocada.

Outros dois métodos associados ao estado estacionário também podem ser utilizados a fim de determinar a eficiência de transferência de energia, ambos a partir da observação do composto A. Um deles se baseia na comparação do espectro de absorção e o espectro de excitação do aceitador (através da técnica de fotoluminescência de excitação – PLE (RENZI, 2012; RENZI, 2015)), e o outro, no aumento da fluorescência do aceitador (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Embora sejam atrativos, estes métodos para determinação da eficiência de transferência de energia se baseiam em medidas relativas, exigindo grande precisão no preparo e no alinhamento experimental, além dos cuidados necessários com a possibilidade de ocorrência do efeito filtro (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Já no caso das medidas temporais, como tratamos de propriedades intrínsecas dos filmes estudados e de sua morfologia, temos uma medida facilitada da transferência de energia, com menos erros associados, e que descarta a possível interferência do efeito filtro. Neste trabalho vamos lidar somente com uma das

possíveis formas existentes para determinar a eficiência de transferência, a análise do tempo de decaimento do doador. Neste caso, assim como visto na Tab. 1, quando na presença de um material aceitador (heterotransferência), espera-se que ocorra uma diminuição no tempo de decaimento de emissão do material doador τ_D . A partir da relação anteriormente apresentada, para ϕ_T em termo das eficiências $\frac{\phi_D}{\phi_D^0}$, é possível, a partir de uma consideração³, e da simples substituição de $\phi_D = k_r \tau_D$ e $\phi_D^0 = k_r^0 \tau_D^0$, chegar na relação da eficiência de transferência em função do tempo:

$$\phi_T = 1 - \frac{k_r \tau_D}{k_r^0 \tau_D^0}$$

$$\phi_T = 1 - \frac{\tau_D}{\tau_D^0}$$

onde τ_D é o tempo de decaimento de emissão do material doador na presença do aceitador, e τ_D^0 como o tempo de decaimento de emissão do material doador sozinho.

Neste caso temos a vantagem de poder determinar a eficiência de transferência de energia entre os compostos independentemente do número de decaimentos que o doador presente. Assim, caso tenhamos mais de um decaimento para a emissão do doador, podemos trabalhar com $\frac{\langle \tau_D \rangle}{\langle \tau_D^0 \rangle}$, onde os valores dos tempos médios podem ser escritos em função da média da amplitude dos decaimentos. (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Neste trabalho nos pautamos no uso da função $\phi_T(\tau)$ no desenvolvimento dos nossos estudos.

2. 4 TEMPO DE DECAIMENTO DE EMISSÃO

Como discutimos no capítulo anterior, o tempo de decaimento de emissão está associado à rapidez com a qual uma molécula retorna do estado excitado para seu estado fundamental. Assim, considerando que uma quantidade $[A^*]$ de moléculas estão no estado excitado, após um tempo t em que a incidência de um pulso de *laser*

³ Mesmo considerando o fato de trabalharmos com mais de um material, devemos considerar que a presença do aceitador não interfere nas taxas de decaimento do doador. Desta forma, $k_r = k_r^0$.

levou uma quantidade $[A^*]_0$ de moléculas para o estado excitado, a taxa com a qual este estado será despopulado é dada por:

$$-\frac{d[A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[A^*]$$

cuja solução é dada por uma função exponencial:

$$[A^*] = [A^*]_0 e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

onde τ é o tempo de decaimento do estado excitado, que é dado por:

$$\tau = \frac{1}{k_r^S + k_{nr}^S}$$

Apesar da emissão de uma dada molécula ser considerada um evento aleatório, probabilístico, temos um comportamento médio muito bem caracterizado para cada composto. Contudo, ao invés de utilizarmos a expressão em função da quantidade/ concentração de portadores, quando trabalhamos com a experimentação, passamos a tratar nossas expressões em função de um parâmetro equivalente, porém de mais fácil tratamento, a intensidade de emissão. Desta forma:

$$I(t) = I_0 e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

Embora não pareça significativa, esta pequena mudança na escrita da equação permite que, a partir de equipamentos adequados, seja possível medir a variação na intensidade de emissão da amostra em função do tempo, a partir da excitação desta por um único pulso de luz e, assim, a partir de um ajuste, determinar o valor do tempo de decaimento de emissão (τ). Para exemplificar tal relação é apresentada a Fig. 9, com a mudança na intensidade de PL de um composto em função do tempo.

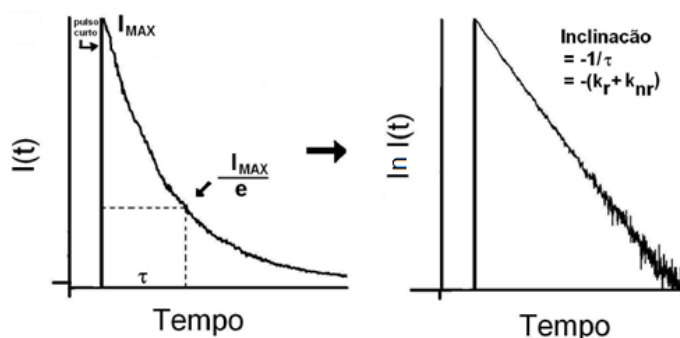


Fig. 9. Esquema representando a diminuição da intensidade de emissão de um composto em função do tempo. Retirada de (CORDEIRO, 2014).

O que vimos até agora vale para o caso de um decaimento simples, uma única exponencial. Contudo, muitos dos materiais apresentam mais de um decaimento exponencial, o que provoca mudanças significativas nos ajustes do tempo de decaimento de emissão. Como leitura complementar é sugerido o artigo de Rörich et al., (2017), onde são discutidos alguns fatores que levam ao aparecimento de diversos tempos de decaimento. Assim, quando temos mais de uma exponencial, a nossa expressão da intensidade passa a ter a seguinte forma:

$$I(t) = \sum \alpha_i e^{\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)}$$

na qual α_i é o fator pré-exponencial ou amplitude da componente i .

Devido ao vasto conteúdo que engloba este assunto, sugerimos que seja dada uma atenção especial para os livros do Valeur (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012) e do Lakowicz (LAKOWICZ, 2006), onde são realizadas discussões mais aprofundadas sobre o tema.

2. 5 DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ (OLEDs)

O termo OLED vem do inglês *Organic Light Emitting Diode*, que significa Diodo Orgânico Emissor de Luz. São, assim como o nome sugere, dispositivos capazes de emitir luz a partir de estimulação elétrica, ou seja, converter energia elétrica em luz, cujo meio emissor é um material orgânico. Os OLEDs vêm se popularizando e atraindo grande atenção dos consumidores por conta de algumas propriedades diferenciadas que apresentam, como a citar a maleabilidade, facilidade de manipulação das

propriedades de emissão, processabilidade facilitada, dentre outras. Atualmente, muitos aparelhos de TV, telas de celulares e outros *displays* utilizam OLEDs como emissores.

Vimos anteriormente um pouco mais sobre o processo de absorção e emissão de luz, com enfoque para a fotoluminescência. Agora vamos tratar do processo de emissão de luz através da estimulação elétrica, ou injeção de portadores de carga no material.

2. 5. 1 Eletroluminescência

Como o próprio nome sugere, a emissão de luz em um OLED se dá através da excitação elétrica do material. Neste caso a excitação da camada ativa (a qual é responsável pela emissão de luz) ocorre através da injeção de portadores pólarons elétrons e pólarons buracos nas camadas LUMO e HOMO deste material, respectivamente. Para tal, deve ser aplicada uma diferença de potencial sobre o dispositivo. Esta diferença de potencial provoca o deslocamento dos portadores pelas camadas do material, migrando dos eletrodos para a camada ativa, com os pólarons elétrons sendo injetados e se movendo no LUMO, e os pólarons buracos no HOMO. Estes portadores de carga ao se encontrarem na camada ativa, formam uma estrutura conhecida como éxciton, cuja recombinação resulta na emissão de radiação luminosa.

Assim como ocorre na emissão por excitação óptica, tratada anteriormente, a presença de armadilhas (*traps*) e de outros defeitos no material, como quebras e torções nas cadeias do polímero, oxidações da cadeia, longas ramificações conjugadas, presença de impurezas, dentre outros (LIU; CHEN, 2007), fornecem outras opções para recombinação dos portadores, que levam, muitas das vezes, a decaimentos não radiativos. Além disso, no caso dos dispositivos OLEDs em geral, podem surgir problemas quanto ao local da recombinação dos portadores. Quando os portadores se encontram nas proximidades dos eletrodos, também não ocorre a emissão de luz, devido à dissociação dos éxcitons.

Para ilustrar o que foi tratado acima, apresenta-se a seguir, na Fig. 10, um esquema da recombinação dos pares elétron-buraco, e a emissão de luz no dispositivo.

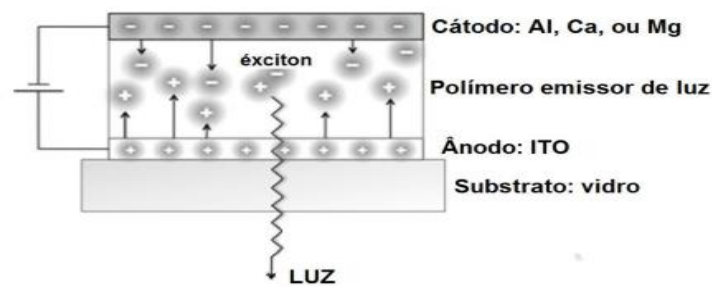


Fig. 10. Esquema representativo da recombinação dos portadores em um OLED. Retirada de (WOUK, 2014).

2. 5. 2 Diagrama de Níveis de Energia no Dispositivo

Como discutimos anteriormente, para que um dispositivo emissor de luz opere, só se faz necessária a recombinação dos portadores de carga na camada ativa. Assim, os dispositivos mais simples que podemos confeccionar são formados simplesmente pela camada ativa, disposta entre dois eletrodos, responsáveis pela injeção dos portadores de carga. Para exemplificar os processos de injeção e migração dos portadores de carga, apresentamos a Fig. 11 com um esquema representando a estrutura de um dispositivo monocamada, e o diagrama dos níveis de energia do mesmo.

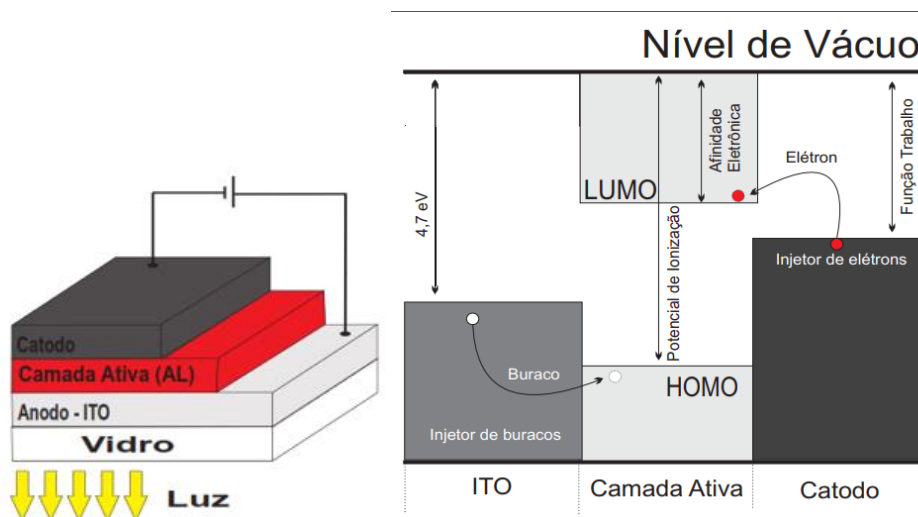


Fig. 11. Esquema representativo da estrutura, à esquerda, e do diagrama de níveis de energia, à direita, de um OLED monocamada, onde utiliza-se vidro revestido com ITO como ânodo.

Ainda na Fig. 11 apresentamos o diagrama dos níveis de energia do dispositivo monocamada, fazendo uso de ITO como material do anodo, e o vidro como substrato. Nesta mesma figura também é possível destacar o que se conhece por Afinidade Eletrônica (*Electronic Affinity – EA*), que representa a predisposição do material em atrair elétrons, e é caracterizada pela diferença entre a energia do LUMO e o nível de vácuo (0 eV), Potencial de Ionização (*Ionization Potential – IP*), que se dá pela diferença de energia entre o HOMO e o nível de vácuo, e caracteriza a energia necessária para remover um elétron do material, ionizando-o, e a Função Trabalho (*Work Function – Φ*) que representa a energia mínima para remover um elétron de um metal.

Contudo, apesar de parecer simples e atrativo, trabalhar com dispositivos de tal simplicidade (monocamada) nem sempre é viável do ponto de vista da eficiência. Isto ocorre porque alguns fatores devem ser levados em consideração na estrutura dos dispositivos orgânicos. Primeiramente, nestes tipos de compostos, a mobilidade dos buracos geralmente é bem maior do que a dos elétrons, levando à queda na eficiência de operação do dispositivo. Tal efeito se deve ao aumento na ocorrência dos processos não radiativos, causados pela interação entre os portadores em excesso (centros com acúmulo de carga) e o éxciton (CORDEIRO, 2017), ou ainda devido à formação do éxciton nas proximidades dos eletrodos, em especial do cátodo, muitas vezes associado como um “*exciton quencher*”, isto é, uma estrutura que favorece o decaimento não radiativo do éxciton (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Além disso, outro fator de extrema importância na utilização de mais camadas injetoras/ transportadoras de carga é a possibilidade de diminuir os degraus de energia existentes entre um material e outro, fazendo com que os portadores de carga sejam injetados utilizando menores diferenças de potencial. Para exemplificar a importância destas camadas intermediárias, transportadoras de buracos e/ou elétrons, apresentamos a Fig. 12, com um esquema da estrutura de bandas de um dispositivo tricamada.

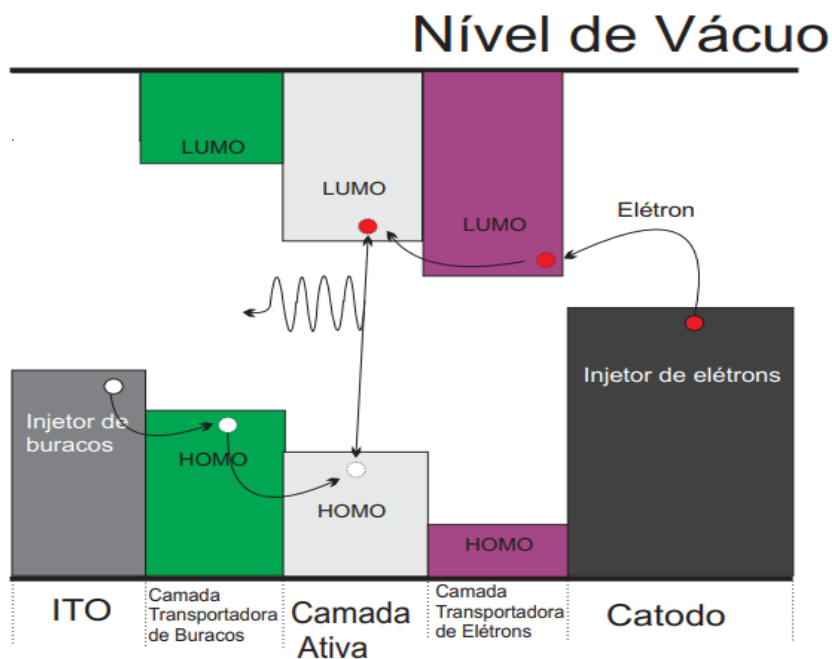


Fig. 12. Representação da estrutura de um dispositivo tricamada.

Na Fig. 12 é representada a forma comum como as cargas são injetadas no dispositivo. O anodo (injetor de buracos) é representado pelo ITO, enquanto para o catodo (injetor de elétrons) usualmente utilizamos um metal (Al, Ag). Como a função trabalho do metal habitualmente é bem distante do nível LUMO da camada ativa, ou mesmo da camada intermediária, transportadora de elétrons, é comum encontrar na literatura referências à deposição de uma camada de Ca ou uma camada ultrafina (< 1 nm) de LiF, visando diminuir a diferença de energia para o nível da função trabalho do material.

Por fim, os materiais utilizados como camadas transportadoras de elétrons e/ou buracos podem realizar um papel importante não só em relação à sua condução de portadores, mas também em função de capacidade de bloquear os outros tipos de portadores. Vamos tomar como exemplo um material utilizado como transportador de buracos e bloqueador de elétrons, o TFB. Além desta camada criar um degrau intermediário que facilita a passagem de um dos buracos do ITO para a camada ativa, ela também dificulta a passagem dos elétrons do LUMO da camada ativa para o anodo, criando um tipo de reservatório de elétrons na camada ativa do dispositivo.

Para uma discussão mais aprofundada acerca destes conceitos, sugerimos a dissertação de mestrado de Neusmar Jr. Ártico Cordeiro, da UEL (CORDEIRO, 2017), na qual são discutidos mais detalhadamente as camadas e seu papel no dispositivo.

Para maiores esclarecimentos sugerimos a leitura das referências (SHINAR, 2004; LI; MENG, 2007).

2. 6 A EMISSÃO DE LUZ BRANCA NOS DISPOSITIVOS

Por se tratar de um trabalho que envolve a caracterização da cor de emissão do dispositivo, faz-se necessário utilizar um padrão reconhecido para classificar a radiação luminosa emitida pelos dispositivos. Como os olhos humanos possuem maior sensibilidade a determinados comprimentos de onda do que a outros, e tendo em vista a sensibilidade que cada pessoa apresenta para determinado comprimento de onda, é necessário criar um padrão que possa relacionar a intensidade da radiação observada em função do comprimento de onda, relacionando-a à sensibilidade padrão do olho humano.

Um dos padrões adotados para classificar a cor de emissão de determinado dispositivo é conhecido como diagrama de cromaticidade CIE, determinado pela Comissão Internacional de Iluminação (do francês, Commission Internationale de L'Éclairage, CIE). Até no sistema CIE temos diversos tipos de diagramas de cromaticidade que podem ser adotados, sendo o mais famoso, e utilizado por nós neste trabalho, o diagrama que data de 1931.

2. 6. 1 Commission Internationale de L'Éclairage (CIE)

Criado em 1931, o padrão de classificação para cor adotado pela CIE é utilizado até hoje (com diversas variações, representadas em termos do ano de criação), e tem como base dois sistemas de classificação da radiação luminosa, o RGB (*red green blue*) *color space* e o XYZ *color space*, sendo esta segunda, resultado de uma transformação na base de classificação RGB⁴ (SCIRN, 2009). Neste trabalho adotamos o diagrama de cromaticidade xy, onde o par de coordenadas (x,y)

⁴ No sistema RGB utiliza-se uma escala para o diagrama de cromaticidade que abrange valores tanto positivos quanto negativos (primeiro e segundo quadrantes) em um eixo de coordenadas (**r:g**). Já no caso do sistema XYZ, é realizada uma conversão para que o diagrama de cromaticidade apresente somente valores positivos (primeiro quadrante) no eixo de coordenadas (**x:y**).

representa a cor de emissão da fonte luminosa no diagrama CIE de 1931, apresentado na Fig. 13.

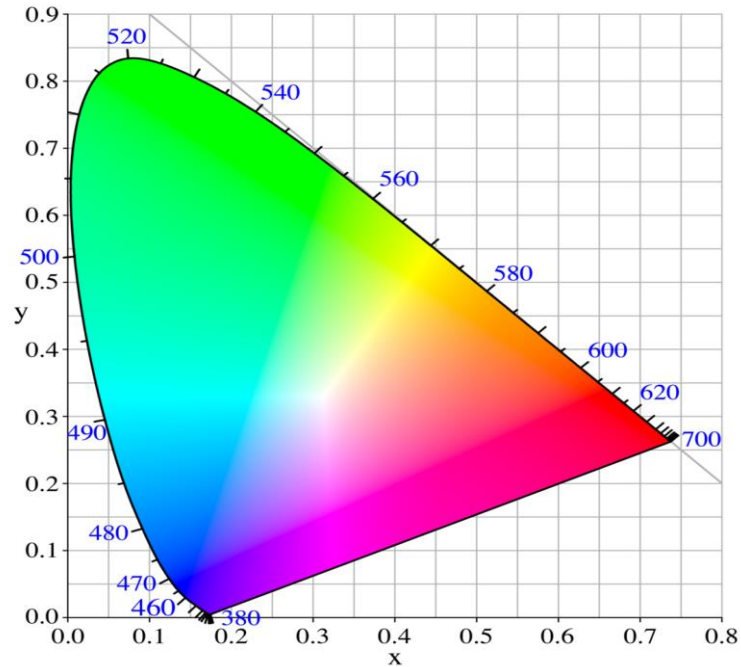


Fig. 13. Diagrama de cromaticidade CIE 1931. Destaque para a coordenada (0,33:0,33) que representa a cor branca.

Tendo em mãos as intensidades de emissão em função do comprimento de onda, é possível então, através de uma relação simples, a qual leva em consideração uma curva de resposta padrão para o olho humano, determinar as coordenadas (x:y) de emissão da fonte. Vale destacar que a resposta dos nossos olhos não é linear, nem igual para as diferentes cores padrão (RGB). Assim, um dispositivo que apresente uma emissão verde (nossa região de maior sensibilidade) bem inferior às demais (vermelha e azul) apresenta uma chance muito maior de emitir luz “branca” do que um dispositivo que apresente emissões RGB de igual intensidade.

Para entender um pouco melhor como são calculadas as coordenadas CIE de uma emissão, apresentamos a seguir as equações utilizadas para determinar X,Y, Z, x e y, além da Fig. 14, com a resposta cromática do olho humano para cada comprimento de onda:

$$X = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} I(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda$$

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \qquad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

onde $I(\lambda)$ representa a intensidade de emissão do material em função do comprimento de onda, e as funções $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ representam a função cromática do observador, definido pela CIE, em função do comprimento de onda. Estas funções são destinadas à padronização na faixa visível que corresponde à visão de um observador humano (SHAW, 1997; NASSAU, 2001; SCIRN, 2009; ARNAOUTAKIS, 2016).

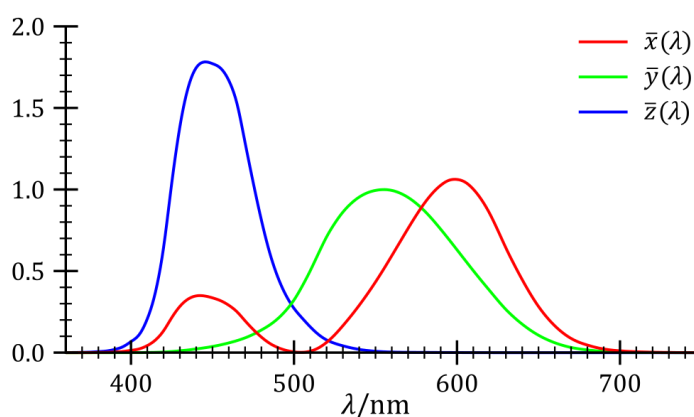


Fig. 14. Função cromática do observador, definido pela CIE, em função do comprimento de onda. Retirada de: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=6233111>.

A partir destas relações é possível então montar um pequeno programa que calcule as coordenadas de emissão dos nossos dispositivos a partir dos espectros de PL ou EL obtidos. No nosso caso, montamos uma planilha Excel.

2.7 A SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL – MÉTODO DFT

Quando falamos da caracterização de um dado material, geralmente tratamos de resultados experimentais. Contudo, o avanço tecnológico, atrelado a um estudo mais aprofundado da mecânica quântica, possibilitou que nos últimos anos se desenvolvessem métodos computacionais de alta qualidade, os quais podem ser utilizados para obter propriedades dos mais distintos compostos (átomos, moléculas, polímeros).

A simulação computacional se destaca nos dias de hoje principalmente por três diferentes métodos que podem ser aplicados: o semi-empírico, *ab initio* (KANAI; GROSSMAN, 2007; AGUIRRECHU-COMERÓN et al., 2016) e a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT) (FAROUIL et al., 2016; DONG; XU; TANG, 2017; MORELLO, 2017). Trabalhando com os parâmetros utilizados para realizar as simulações, é possível determinar as propriedades de cadeias poliméricas com diferentes comprimentos de conjugação (número de meros), além de possibilitar a simulação destas cadeias envoltas por diferentes solventes. Geralmente as simulações são realizadas considerando a molécula isolada, em vácuo, o que permite obter bons resultados em comparação aos experimentais, para filmes. Devido à qualidade dos resultados, estas simulações, em geral, são suficientes para caracterizar os materiais. Entretanto, para casos onde se conhece o efeito de diferentes solventes na conformação das cadeias, é de grande interesse, em associação às simulações em vácuo, outras simulações com o material envolto por moléculas de solvente, permitindo entender como se dão as interações do material com estas.

Dentre os métodos citados, o DFT é o que apresenta melhor relação custo benefício. Nele, a equação de Schrödinger é resolvida para o sistema, porém, diferentemente do *ab initio*, não são levadas em consideração as funções de onda individuais de cada átomo, mas sim uma distribuição eletrônica geral, ou como o próprio nome sugere, uma distribuição da densidade eletrônica. Assim, o sistema como um todo, desde as posições dos átomos até às interações dos mesmos, são descritas por meio de uma única função $\rho(r)$, a qual apresenta, em seu ponto de mínimo, o estado fundamental do composto (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Por se tratar de uma área da Física muito ampla e complexa, neste trabalho não iremos tratar a fundo as teorias envolvidas, deixando aqui somente a ideia por trás do método, e algumas referências que podem ser utilizadas como base para um estudo mais aprofundado (RAPPÉ; CASEWIT, 1997; YOUNG, 2004; PANG, 2006; SILVA, V.H.C; JÚNIOR, P.S.C; OLIVEIRA, H.C.B; CAMARGO, 2009).

3 AMOSTRAS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Ao longo do trabalho nós temos três seções nas quais trabalhamos com diversos materiais e diversas técnicas experimentais distintas. Nesta seção descrevemos o processo geral de preparação das amostras, deixando alguns detalhes específicos da preparação para a parte dos resultados e discussões. Além disso, são apresentadas as montagens experimentais e informações gerais sobre as diferentes técnicas experimentais utilizadas.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Na seção 4.1 nós trabalhamos com três materiais, sendo eles o Poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-dil) (PFO), o Poli(3-octiltiofeno-2,5-dil) (P3OT) e um conjunto de pontos quânticos de CdSe recobertos por uma casca de ZnS (CdSe(ZnS)). Na Fig. 15 são apresentadas as estruturas moleculares dos meros do PFO e P3OT.⁵

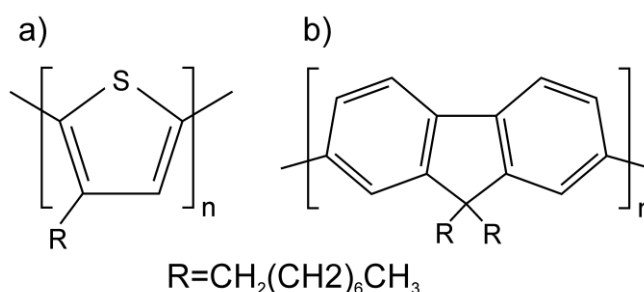


Fig. 15. Notação polimérica (meros) dos compostos a) P3OT e b) PFO. Retirado de (RENZI et al., 2017).

Com relação aos materiais trabalhados nesta seção, temos o PFO como um dos materiais mais comumente utilizados tanto como matriz doadora como também emissor azul. Sua absorção é na região do ultravioleta próximo, estendendo-se até o início do espectro visível (violeta), e sua emissão concentra-se quase que inteiramente na região do azul. Apesar de exibir propriedades e eficiência de grande interesse

⁵ A utilização do sufixo *il* e *dil* (ou em inglês *yl* e *diyl*) indicam os radicais que aparecem nas pontas das cadeias poliméricas, sendo associados a um ou dois radicais para *il* e *dil*, respectivamente. No caso da Fig. 15, por exemplo, temos as duas ligações simples, as quais se prolongam até os colchetes, representando o *dil*. Vale notar que o nome dos compostos puros seriam Poli(9,9-di-n-octilfluorenil) e Poli(3-octiltiofeno) para o PFO e P3OT, respectivamente.

tecnológico, como veremos mais adiante, ele exige também diversos cuidados em relação ao processo de produção de seus filmes (solvente utilizado, ambiente e processos de secagem, entre outros). O PFO utilizado neste trabalho foi adquirido da empresa Sigma Aldrich, e apresenta peso molecular ≥ 20000 .

O P3OT, o qual utilizamos como um material dopante (aceitador), possui absorção na região do azul, e uma emissão que pode variar do verde ao vermelho, a depender do comprimento de conjugação do polímero. Assim como o P3HT, é um material comumente utilizado em células solares, devido à sua ampla faixa de absorção na região do visível. O material utilizado foi comprado da American Dye Source, e apresenta peso molecular variando entre 30000 e 100000.

Os pontos quânticos de CdSe(ZnS) podem apresentar absorção e emissão em diferentes regiões, a depender de seu tamanho. Para este trabalho foram escolhidos pontos quânticos de diâmetro 5 nm, com dispersão de 1,9 %, com absorção e emissão em torno dos 530 e 560 nm, respectivamente. Os pontos quânticos utilizados foram comprados da Sigma Aldrich.

Na seção 4.2 nós trabalhamos com diversos materiais, sendo eles o PFO, acima citado, o (poli(9,9-di-n-hexilfluorenil-2,7-dil) (PDHF), o Poli[9,9'-bis-(3'-(t-butilpropanoato))fluoreno-co-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (LaPPS 40) e o Bis(2-metildibenzo[f,h]quinoxalina)(acetilacetato)Iridio(III), ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$). Na Fig. 16 são apresentadas as estruturas moleculares do monômero de LaPPS 40, LaPPS 66 e da pequena molécula de Iridio. Não apresentamos a estrutura do PDHF, por ser muito próxima à do PFO, diferindo somente no comprimento da cadeia alquil ligada à estrutura principal.

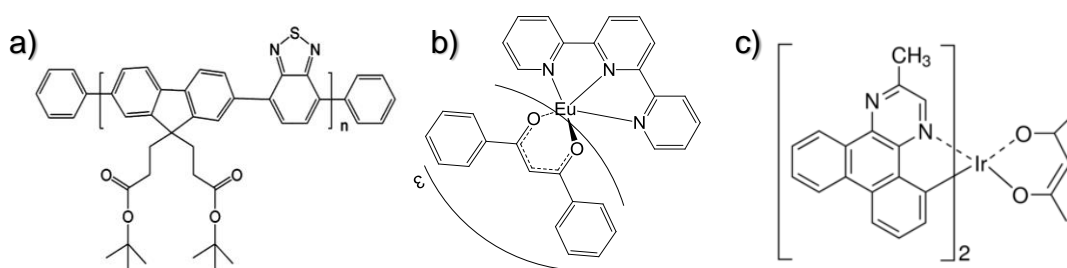


Fig. 16. Estrutura molecular do a) mero do LaPPS 40, b) mero do LaPPS 66 e c) da pequena molécula de ($\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$). Retirado de (RODRIGUES et al., 2012) e <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>.

Nessa seção, os materiais PFO e PDHF foram utilizados como matriz doadora e emissor para a região do azul. Mais especificamente neste caso nosso foco ficou na utilização do PDHF, tentando evitar algumas preocupações existentes na utilização do PFO e formação de diferentes fases⁶ do material no filme. Ambos os materiais apresentam absorção (ultravioleta próximo e violeta) e emissão (azul) muito próximas. Os compostos foram adquiridos da Sigma Aldrich.

O composto LaPPS 40 foi sintetizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LaPPS), sendo utilizado como dopante (aceitador) com emissão na região do verde e absorção na região do azul. Neste caso se trata de um composto não comercial, o qual ainda não apresenta muitos trabalhos na literatura com sua utilização.

Por fim, o composto de Ir, adquirido da empresa Lumtec, apresenta emissão bem definida no vermelho, com sua absorção na região do ultravioleta e azul. O material em questão também foi utilizado como material dopante.

Na seção 4.3 trabalhamos com o copolímero Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-dil)-co-(4,4'-(N-(4-secbutilfenil)difenilamina)] (TFB), adquirido da empresa Sigma Aldrich, cuja estrutura molecular é apresentada na Fig. 18.

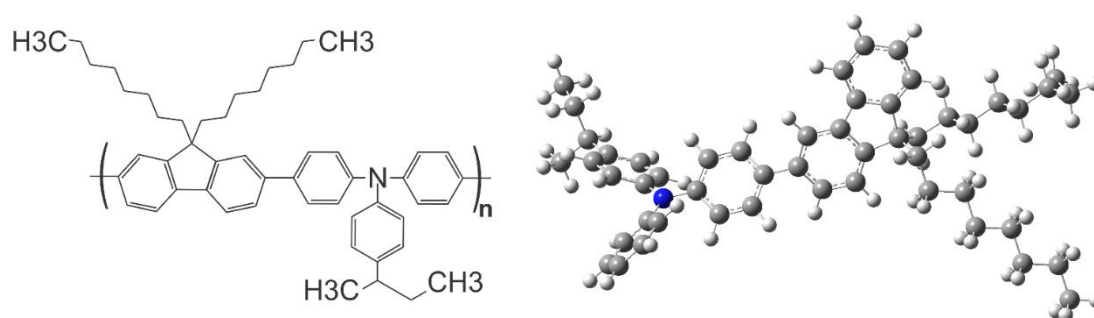


Fig. 17. Estrutura molecular plana (à esquerda) e estrutura geométrica otimizada (à direita) do TFB. Na estrutura geométrica representada as esferas brancas, cinza e azul representam os átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio, respectivamente.

⁶ Outra nomenclatura que é erroneamente tratada na literatura (e que acabamos seguindo também nesta tese), é nos referirmos à fase amorfa do PFO. O que temos na verdade são regiões amorfas, visto que o conceito de fase está atrelado à cristalografia, e neste caso, não se encaixa para o material em questão.

3. 1. 1 Preparação das Blendas e Deposição dos Filmes

No decorrer do trabalho descrevemos diversas blendas (poliméricas e híbridas) envolvendo diferentes materiais em diferentes proporções. Para facilitar a leitura e o entendimento, cada seção traz detalhes sobre as concentrações relativas de cada material da blenda que está sendo estudada.

Nesta seção discutimos os procedimentos gerais realizados para a preparação das blendas e de deposição dos filmes, comuns à maioria dos casos.

Primeiramente, em relação aos substratos onde foram realizadas as deposições e as cubetas utilizadas para testes em solução, ambos foram previamente lavados em três banhos de ultrassom, sequenciais, de água com detergente, acetona e álcool isopropílico (15 min cada). Utilizamos lâminas de vidro, quartzo e cobre, sendo esta última para testes em baixas temperaturas. Todas as cubetas utilizadas eram de quartzo. A utilização substratos de quartzo só se fez necessária para as medidas de AO, e casos nos quais são utilizadas excitações no UV, de forma a evitar interferência do substrato nas medidas.

Todas as blendas trabalhadas foram preparadas em função da % em massa dos materiais trabalhados. Assim, um composto que apresente 95 % de um material doador e 5 % de um material aceitador, a 8 mg/mL, terá, para cada 1 mL de solução preparada, 7,6 mg do material doador e 0,4 mg do material aceitador. Embora trabalhemos com % em massa, a preparação das blendas é feita em função do volume, a partir das soluções dos materiais puros, sempre a 8 mg/mL. Desta forma, para 1 mL de solução são adicionados (mantendo o exemplo de 95:05) 950 µL da solução do doador, e 50 µL da solução do aceitador, ambos à 8 mg/mL.

Todas as soluções trabalhadas, com exceção de casos onde citamos o contrário, foram preparadas em uma concentração de 8 mg/mL, e no caso dos filmes, estes foram depositados a partir da técnica de deposição por centrifugação (*spin coating*) em uma rotação média de 1000 rpm, com tempo de deposição de 1 minuto. Testes realizados com diferentes soluções (materiais e concentrações distintas) mostraram que as deposições realizadas neste padrão formam filmes com espessura da ordem de 80 nm, medidas em um perfilômetro.

Para garantir a uniformidade de todas as soluções, toda e qualquer solução preparada foi deixada no agitador magnético durante dois dias antes de ser utilizada,

seja para o preparo de filmes, seja para o preparo de blendas. Durante todo o procedimento de preparo de solução, manuseamento e preparo dos filmes é utilizada luz amarela, com o objetivo de diminuir os efeitos de uma possível degradação da solução/ filme por exposição. Além disso, todas as soluções (inclusive durante a agitação) e filmes depositados foram mantidas(os) guardadas(os) no escuro.

3.2 CONFECÇÃO DOS DISPOSITIVOS

Nesta seção são apresentados os procedimentos mais gerais associados à confecção dos dispositivos. Toda a parte técnica e demais detalhes podem ser encontrados em duas dissertações do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO) da UEL (RENZI, 2015; CORDEIRO, 2017).

A estrutura geral de todos os dispositivos preparados e utilizados no decorrer deste trabalho seguem o padrão: Vidro/ITO/PEDOT:PSS/TFB/Camada Ativa/Al, sendo a camada ativa a única mudança realizada de um dispositivo para o outro.

Os substratos de vidro com ITO foram adquiridos da empresa Lumtec, e apresentam uma resistência de folha de $20 (\Omega/\square)$ ⁷. Todos os substratos utilizados (já cortados nas devidas dimensões) foram previamente lavados em água com detergente, acetona e álcool isopropílico, em banhos de 15 min cada, em ultrassom. Após esta limpeza os substratos foram guardados em álcool metílico até o momento de sua utilização. Ainda antes de serem utilizados, todos os substratos foram submetidos a um “banho de plasma de oxigênio”, durante 30 minutos.

Após serem devidamente lavados e preparados, são então depositadas as duas camadas transportadoras de buraco, PEDOT:PSS e TFB, segundo uma deposição padronizada, já estabelecida no LOO, e detalhadamente descrita no trabalho de Cordeiro (CORDEIRO, 2017). Os procedimentos de deposição destas camadas são transcritos de (CORDEIRO, 2017) a seguir, primeiro para a camada de PEDOT:PSS, e depois para o TFB.

⁷ Vale destacar que a utilização da resistência de folha aparece por dois motivos: primeiramente, ela permite caracterizar a resistividade de filmes finos, os quais consideramos como uniformes; e em segunda instância, tais medidas se apresentam como invariantes frente a diminuição da escala de tamanho dos filmes, facilitando a comparação e padronização dos resultados para diferentes filmes.

“[...] adota-se um sistema de deposição de duas etapas, onde, primeiramente, são depositados 100 μL de PEDOT:PSS no substrato, devidamente colocado no *spinner*, que é sujeito à uma rotação de 500 rpm durante 15 segundos, e em seguida, como segundo passo, a rotação é aumentada para 5000 rpm, durante 60 segundos. Logo após a deposição, é realizada a limpeza mecânica da borda substrato que contém ITO, utilizando hastes flexíveis com pontas de algodão umedecidas com água. Com o material depositado, e a limpeza do contato realizada, o *annealing* da camada de PEDOT:PSS é feito em 120°C durante 20 minutos.” (CORDEIRO, 2017)

“Para a deposição da camada de TFB, material transportador de buracos presente em quase todas as estruturas de dispositivos presentes neste trabalho, foram utilizados 30 μL da solução do material, e a deposição foi feita à 800 rpm, durante 60 segundos, no substrato previamente aquecido, como descrito anteriormente. Após a deposição, é novamente realizado o processo de limpeza da borda do substrato que não foi corroída, utilizando hastes flexíveis com pontas de algodão umedecidas no solvente do material depositado (tolueno e xileno para o TFB), e o substrato é mais uma vez sujeito ao processo de *annealing*.” (CORDEIRO, 2017)

Uma vez depositadas as camadas transportadoras de buracos, foram então realizadas as deposições da camada ativa. Neste caso seguimos o mesmo padrão já descrito anteriormente (1000 rpm durante 1 minuto), de forma a obter uma camada ativa com espessura da ordem de 80 nm.

Após realizadas as deposições de todas as camadas orgânicas, os substratos foram levados ao Laboratório de Análises por Técnicas de Raios X (LARX) do laboratório de multiusuários da UEL, onde foi realizada a evaporação da camada de Al que completa o dispositivo. A camada de Al é depositada a partir da evaporação térmica, realizada em alto vácuo ($5,0 \times 10^{-6}$ mbar), utilizando Al 99,999%, adquirido da Sigma Aldrich. A camada de Al depositada tem espessura da ordem de 200 nm.

Na Fig. 18 apresentamos um esquema dos degraus formados por cada uma das camadas depositadas durante a preparação dos dispositivos, e um desenho ilustrativo de um dispositivo já montado, e de sua área ativa de emissão. A camada/área ativa dos dispositivos confeccionados é de aproximadamente 3,75 mm².

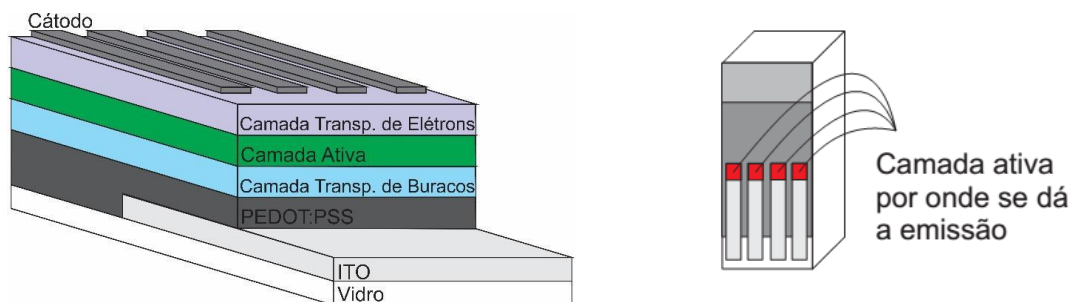


Fig. 18. Na esquerda, corte transversal representando todas as camadas de um dispositivo, e na direita, visão frontal de um dispositivo, com indicação da camada/ área ativa. Retirado e adaptado de (RENZI, 2015; CORDEIRO, 2017).

3. 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No decorrer deste trabalho utilizamos diversas técnicas experimentais para realizar a caracterização óptica, elétrica, morfológica e molecular dos materiais e componentes estudados. Para tais caracterizações utilizamos as técnicas de absorção óptica, fotoluminescência, fotoluminescência de excitação (PLE), eficiência quântica de emissão (PLQY), tempo de decaimento de emissão, espectroscopia de emissão resolvida no tempo (TRES), eletroluminescência, curva característica $I \times V$, microscopia confocal, Raman e infravermelho. Devido à grande abrangência de técnicas utilizadas, sendo muitas delas comuns, a grande maioria destas será discutida de maneira breve, com o intuito de especificar os equipamentos utilizados.

3. 3. 1 Absorção Óptica (AO)

A técnica de absorção óptica (AO) é uma das caracterizações mais utilizadas tanto na química, quanto na física. Nesta técnica, um feixe de luz policromática incide sobre a amostra, sendo detectada ou a luz que atravessa a amostra (absorção por transmissão), ou a luz refletida por esta (absorção por reflexão). Desta forma, com base na comparação entre as intensidades de excitação e a intensidade detectada é possível construir um espectro da absorbância (ou absorção) em função do comprimento de onda.

Neste trabalho, as medidas de AO foram realizadas utilizando o método de transmissão, em um espectrofotômetro de feixe duplo, UV – 2600 Shimadzu (190-

1100 nm), do Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuários da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-graduação (PROPPG) da UEL. Na Fig. 19 são apresentadas a foto e o esquema do caminho óptico percorrido pelos feixes de luz no equipamento citado.

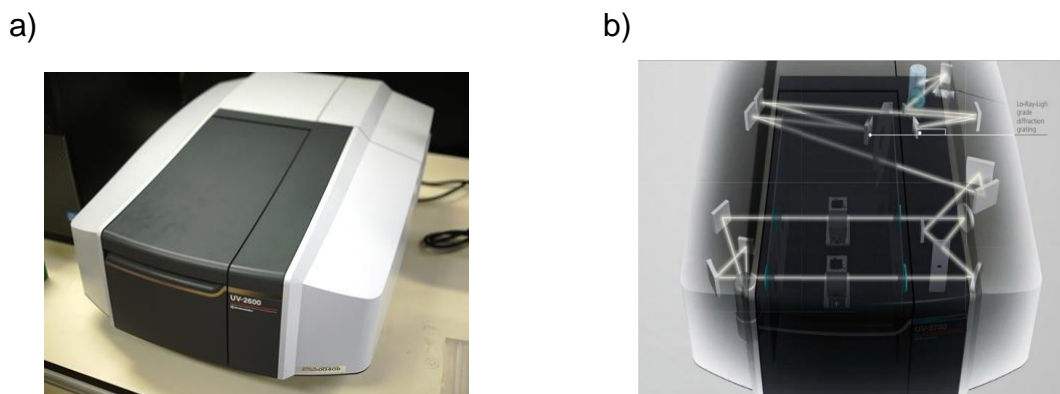


Fig. 19. Em a) Fotografia do espectrômetro UV - 2600 Shimadzu, e em b) representação do caminho óptico do feixe de radiação.

3. 3. 2 Fotoluminescência (PL)

A técnica de fotoluminescência consiste na excitação da amostra por meio de uma fonte com comprimento de onda estreito e fixo (λ_{exc}), seja esta fonte um laser, ou mesmo uma faixa espectral da emissão de uma fonte de luz policromática, selecionada através de um monocromador. A detecção da emissão da amostra é realizada em função do comprimento de onda, e pode ser feita através de um espectrômetro e um detector.

Para este trabalho foram utilizados os equipamentos disponíveis no LOO da UEL. O laboratório dispõe tanto de um sistema composto por uma lâmpada de Xenônio de 300 W (Newport), utilizada em conjunto com um monocromador da Cornerstone modelo 74125, que seleciona o λ_{exc} , como também dispõe de diversos lasers de 375, 405, 473 e 633 nm, além das principais linhas de emissão de um laser de Ar⁺ (488, 514 e 528 nm).

Com relação à detecção da emissão da amostra, esta pode ser realizada em toda a região do visível utilizando um espectrofotômetro OCEAN USB 4000 ou OCEAN USB 2000+, ou então um monocromador Jarrel-Ash, controlado por um motor de passo, o qual é acoplada uma fotomultiplicadora de GaAs (Hamamatsu R636-10).

Os esquemas com as duas possibilidades de montagens são apresentados nas Fig. 20 e Fig. 21.

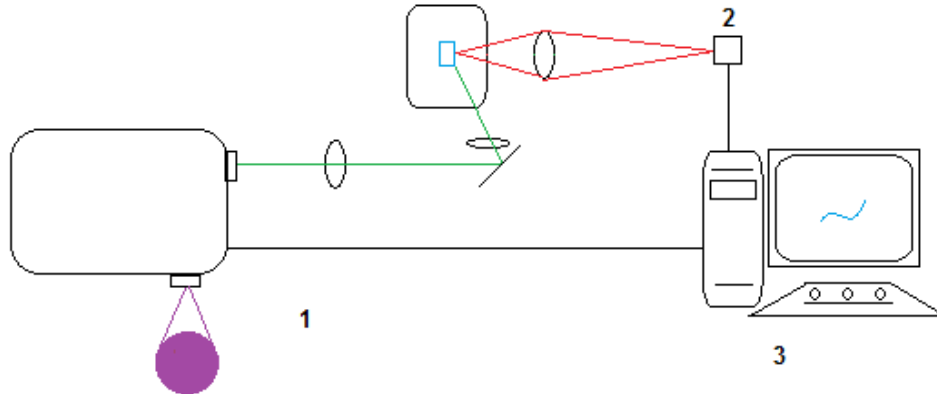


Fig. 20. Esquema do sistema experimental de fotoluminescência, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte de excitação (lâmpada de Xe), 2) Espectrômetro OCEAN Optics, 3) Computador para aquisição de dados.

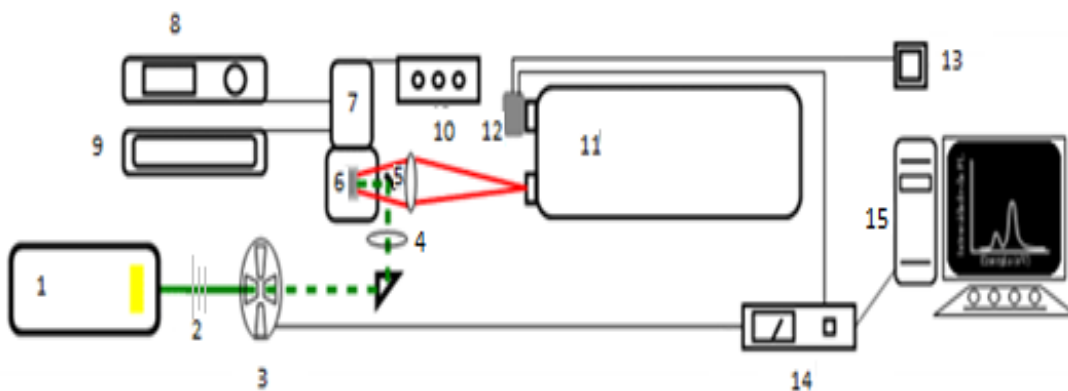


Fig. 21. Esquema da montagem da técnica de fotoluminescência, utilizando espectrômetro Jarrel-Ash e fotomultiplicadora: 1) Laser, 2) Filtro neutro, 3) Chopper, 4) Lente convergente, 5) Espelho, 6) Amostra, 7) Criostato, 8) Sistema de vácuo, 9) Sistema de ciclo fechado de hélio, 10) Sistema de controle de temperatura, 11) Espectrômetro, 12) Fotomultiplicadora, 13) Sistema de controle da fotomultiplicadora, 14) Lock-In, 15) Sistema de aquisição de dados.

3. 3. 3 Fotoluminescência de Excitação (PLE)

A fotoluminescência de excitação (PLE) consiste em uma alternativa para a obtenção das bandas de absorção de um dado material. Ela pode servir tanto para substituir a AO, como em alguns casos, para complementar os resultados obtidos na AO. Neste caso, no entanto, faz-se necessário que o composto em questão apresente um sinal de fotoluminescência intenso o suficiente para que se distinga de eventuais ruídos.

Para a realização da PLE nós fixamos o monocromador de detecção em um comprimento de onda (λ) no qual há emissão da amostra e, a partir disso, realizamos a excitação da amostra variando o λ_{exc} . Desta forma, conseguimos obter a resposta da absorção da amostra em função do λ_{exc} , assim como na AO. Mais do que uma alternativa à AO, a PLE pode fornecer informações sobre os canais de decaimento e/ou transferência de energia. Isso é possível porque na PLE temos a liberdade de fixar nosso detector em diferentes regiões de emissão da amostra, estudando o comportamento da absorção em cada caso.

Na Fig. 22 é apresentado um esquema da montagem experimental para a realização da PLE.

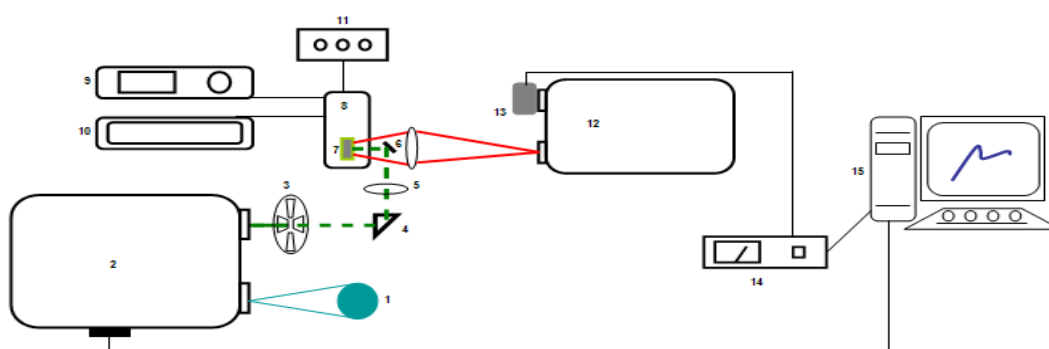


Fig. 22. Esquema do sistema experimental de fotoluminescência de excitação, onde tem-se os seguintes componentes: 1) Fonte luminosa (lâmpada de alta potência), 2) Monocromador de excitação, 3) Chopper, 4) Prisma, 5) Lente de focalização, 6) Espelho, 7) Amostra, 8) Criostato, 9) Sistema de vácuo, 10) Sistema de ciclo fechado de Hélio, 11) Sistema de controle de temperatura, 12) Monocromador de detecção, 13) Fotodetector (ou Fotomultiplicadora), 14) Lock-In, 15) Sistema de aquisição de dados.

Nesta montagem a excitação da amostra é feita através da lâmpada de Xe de 300 W, e o λ_{exc} é selecionado automaticamente através de um *software* que controla

a rede de difração do monocromador de excitação (Cornerstone 74125). A emissão da amostra por sua vez é detectada em um λ_{detec} fixo, previamente selecionada no monocromador de coleta (Jarrel-Ash de 0,5 m). O mesmo programa que analisa a emissão da amostra também controla o monocromador de excitação, possibilitando assim a obtenção de um espectro da intensidade de luminescência da amostra em função do comprimento de onda de excitação.

3.3.4 Eficiência Quântica de Fluorescência (EQF)

A eficiência quântica de fluorescência (EQF), ou simplesmente ϕ , representa a eficiência que dado material tem de emitir luz em função da quantidade de luz que este absorve $\left[\phi = \frac{\eta_{\text{Fótons emitidos}}}{\eta_{\text{Fótons absorvidos}}} \right]$. Para sua realização foi utilizado um *laser*, com λ_{exc} fixo, e uma esfera integradora da Labsphere, na qual foi acoplado o espectrômetro USB2000+ (Ocean Optics).

Para determinar o valor de EQF da amostra fazem-se necessários 5 parâmetros, os quais são obtidos através de três medidas, cada uma com uma configuração diferente. Na primeira configuração (A) incide-se o *laser* na esfera integradora vazia, e então, anota-se a intensidade do *laser* nesta situação (L_A). Em seguida, coloca-se a amostra dentro da esfera de integração, porém, em uma posição na qual o laser não incide diretamente sobre a amostra, ficando sua excitação a cargo das reflexões do feixe nas paredes da esfera. Nesta segunda medida são determinados os valores da intensidade do laser (L_B) e da intensidade de emissão da amostra (P_B). Por fim, com a amostra posicionada dentro da esfera, e com o laser incidindo diretamente sobre ela são obtidos os parâmetros L_C (intensidade do laser) e P_C (intensidade de emissão da amostra).

A partir de algumas relações é possível chegar na expressão da EQF (JOHN C. DE MELLO; H. FELIX WITTMANN; RICHARD H. FRIEND, 1997):

$$\phi = \frac{P_C - \frac{L_C}{L_B} P_B}{\left(1 - \frac{L_C}{L_B}\right) L_A}$$

Na Fig. 23 é apresentado um esquema da montagem experimental utilizada nas medidas da EQE.

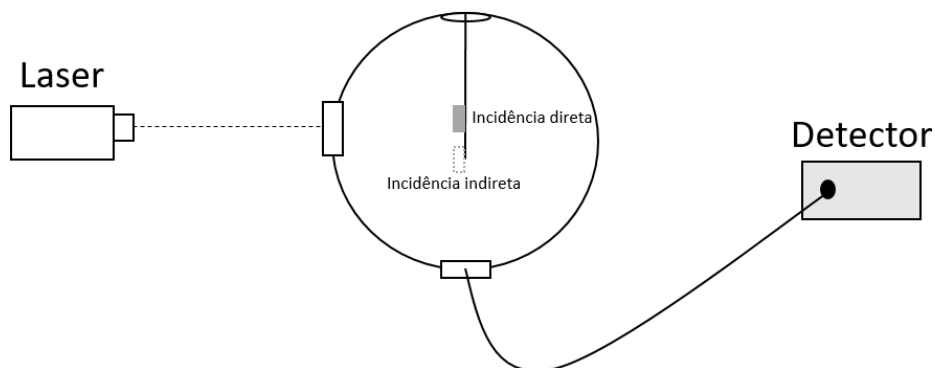


Fig. 23. Esquema da montagem experimental para realização das medidas de EQE.

Maiores informações sobre o estudo da PLQY utilizando esfera integradora podem ser obtidos no artigo de Mello et al., (1997).

3. 3. 5 Tempo de Decaimento de Emissão

As medidas de tempo de decaimento de emissão devem ser consideradas como uma medida complementar a outras técnicas. Embora ela traga informações muito importantes sobre algumas características dos materiais, tais como a natureza da relaxação, quantidade de canais de decaimento, e até mesmo algumas ideias sobre a morfologia do material, ela não deve ser estudada isoladamente. A interpretação das mudanças nos tempos de decaimento deve ser estudada para cada caso, uma vez que existem diversos mecanismos que podem afetar os tempos de decaimento.

Para a realização das medidas e análises dos tempos de decaimento de emissão foi utilizado o FluoTime 200 (PicoQuant), que opera segundo a técnica de Contagem de fóton único correlacionado no tempo (do inglês Time-Correlated Single-Photon Counting - TCSPC). O equipamento está presente no Laboratório de Espectroscopia (LABESPEC) da central multiusuários da UEL.

O equipamento possui *lasers* pulsados (~ 100 ps) com λ_{emi} em 375, 405, 440, 475 e 510 nm, podendo ser ajustados para operar com taxas de repetição de pulso entre 80 e 1 MHz. A detecção da emissão da amostra é realizada por um Tubo

Fotomultiplicador de Placa de Microcanal (*Microchannel Plate Photomultiplier Tube - MCP-PMT*), modelo R3809U-5X (Hamamatsu), o qual permite trabalhar em toda a faixa que vai de 300 a 850 nm, operando com uma resolução temporal da ordem de 50 ps.

Os ajustes dos resultados obtidos foram realizados com o *software* disponibilizado junto ao equipamento, o programa FluoFit. Um esquema experimental do equipamento utilizado é apresentado na Fig. 24.

Para entender melhor os mecanismos de operação do equipamento, bem como a maneira como a contagem de fóton único funciona, recomendamos a leitura das notas técnicas do equipamento, disponíveis no link:

<https://www.picoquant.com/products/category/fluorescence-spectrometers/fluotime-200-modular-fluorescence-lifetime-spectrometer#documents>

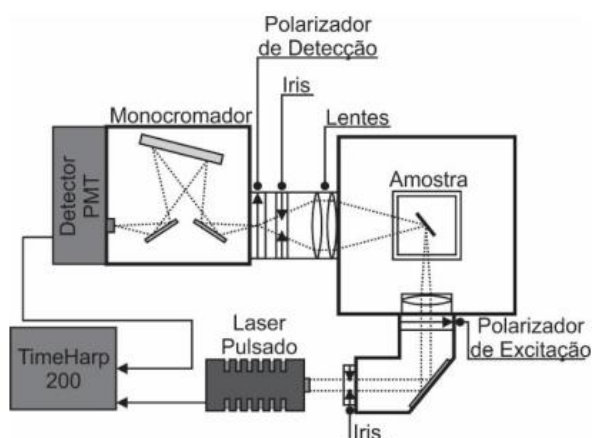


Fig. 24. Esquema experimental do FluoTime 200. Retirada de (CORDEIRO, 2014).

3. 3. 6 Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo (*Time Resolved Emission Spectroscopy - TRES*)

A Espectroscopia de Emissão Resolvida no Tempo (TRES) consiste em realizar uma medida da intensidade de emissão da amostra em função do tempo, o que é repetido variando o comprimento de onda de detecção, de modo a cobrir toda a região espectral de interesse.

Para realizar a medida, primeiramente selecionamos um comprimento de onda no qual a intensidade de emissão da amostra é a maior. Em seguida, realizamos uma medida do tempo de decaimento (Intensidade x tempo), anotando o tempo necessário

para que a aquisição termine. Após estabelecer este valor de tempo máximo para coleta de dados, delimitamos então a região espectral na qual realizaremos a varredura, e o passo ($\Delta\lambda$) entre cada medida. Um exemplo de configuração do TRES seria:

- ➔ Varredura de 400 até 700 nm; passo de 5 nm; tempo de aquisição de 8 segundos;

desta forma o equipamento irá realizar 62 medidas (400, 405, ..., 700), cada qual com um tempo de duração de 8 segundos.

Embora o TRES colete espectros de PL resolvida no tempo, o diferencial desta técnica baseia-se na apresentação dos resultados obtidos. Utilizando um software livre (FluoPlot), disponibilizado pela própria PicoQuant, é possível ler todos os resultados obtidos e apresentá-los em 2,5D (ou 3D), sendo a representação básica 2D feita em termos da Intensidade x Comprimento de onda, em função de um empilhamento (*stack*) dos espectros em termos do tempo de detecção associado. Na Fig. 25 é apresentado um exemplo de como representar os decaimentos obtidos na TRES.

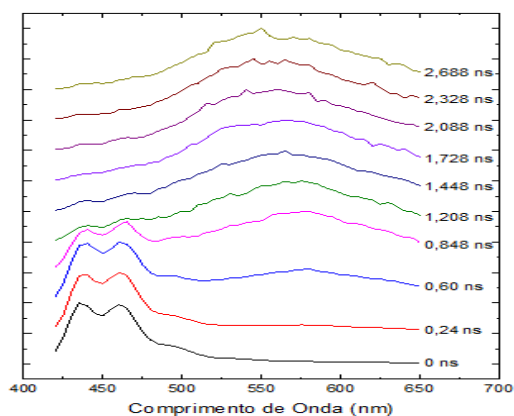


Fig. 25. Exemplo ilustrativo da apresentação de dados do TRES em 2,5 D. Retirado de (RENZI, 2015).

Vale destacar que em momento algum no TRES é feita referência ao(s) valor(es) de τ . Isso ocorre porque não realizamos o ajuste das curvas de decaimento, estando o nosso interesse voltado para o comportamento da PL com o decorrer do tempo.

Em suma, os resultados do TRES podem ser vistos como:

- O sistema realiza medidas do tempo de decaimento de emissão para um λ_{detec} .

- Em seguida, dá um passo de λ , e então realiza mais uma medida do tempo de decaimento, repetindo o procedimento até varrer todo o espectro de detecção desejado.
- Após realizar todas as medidas de tempo de decaimento para a faixa $\Delta\lambda$ desejada, ele então armazena os dados dos decaimentos (quantidade de fótons detectados vs tempo de detecção).
- Utilizando um programa gratuito (FluoPlot), disponibilizado gratuitamente pela PicoQuant, é possível então relacionar a quantidade de fótons contabilizados em cada comprimento de onda, para cada faixa de tempo após ocorrida a excitação da amostra. Como no caso da Fig. 25, temos o tempo 0 ns, ou seja, o primeiro decaimento detectado após a excitação, seguido de 0,24 ns após esta primeira detecção, 0,60 ns, e assim por diante.
- Vale destacar que os resultados de intensidade obtidos neste caso estão sendo apresentados normalizados. Na realidade é necessário, para fins de uma comparação mais específica, incluir o fator de normalização utilizado para cada espectro. Um exemplo do uso deste fator de normalização pode ser encontrado na Fig. 4. 22 da referência (RENZI, 2015).

3. 3. 7 Eletroluminescência (EL)

A eletroluminescência (EL) consiste em uma variação da técnica de PL já descrita. Aqui, ao invés de trabalharmos com uma fonte de excitação óptica, trabalhamos com a excitação elétrica, ou seja, com a injeção de portadores de carga no material. Desta forma, temos na Fig. 26 um esquema da montagem experimental utilizada na caracterização da EL dos materiais (dispositivos confeccionados). Neste trabalho foi utilizada uma fonte de tensão Keithley 2400 para realizar a injeção dos portadores no dispositivo, e um espectrômetro USB2000+ (Ocean Optics) para aquisição de dados.

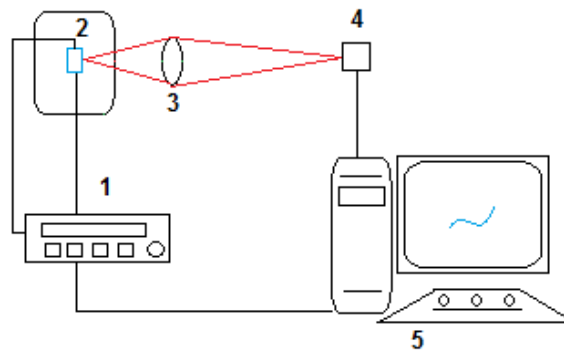


Fig. 26. Esquema da montagem experimental para a realização das medidas de eletroluminescência. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Lente de coleta da emissão, 4) Espectrômetro, 5) Computador de aquisição de dados. Retirada de (RENZI, 2015).

3. 3. 8 Caracterização Elétrica (Curva I x V)

Na caracterização elétrica do dispositivo são realizadas concomitantemente as medidas da corrente elétrica e tensão que estão sendo aplicadas no dispositivo. Todas as caracterizações realizadas foram feitas utilizando uma fonte de corrente e tensão Keithley 2400, a qual é capaz de aplicar e mensurar tanto a diferença de potencial aplicada, quanto a corrente elétrica que atravessa o circuito (ou dispositivo) em questão. Através de um *software* simples, disponibilizado para *download* no site da Keithley, é possível programar os intervalos a faixa de aplicação da tensão ΔV , o passo entre cada medida dV , e o tempo entre cada passo. Desta forma, o *software* consegue entregar gráficos e tabelas com os resultados da caracterização $i \times V$. Na Fig. 27 é apresentado um esquema da montagem experimental utilizada.

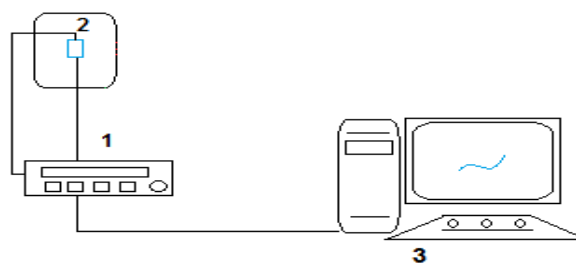


Fig. 27. Esquema representativo da montagem experimental para realização de medidas elétricas. 1) Keithley 2400, 2) Amostra, 3) Computador de aquisição de dados.

3. 3. 9 Microscopia Confocal

A caracterização morfológica das amostras foi realizada em um microscópio confocal de fluorescência (Zeiss Upright LSM780-NLO), disponível no laboratório do INFABiC (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fotônica Aplicada à Biologia Celular), situado no Departamento de Eletrônica Quântica do IFGW da UNICAMP.

Para realização das medidas foram utilizados dois diferentes *lasers* para excitação com λ_{exc} em 405 e 488 nm. A emissão das amostras foi coletada na faixa de 400 a 700 nm, sendo que as cores utilizadas para reconstrução e apresentação das imagens são escolhidas com base no λ da emissão detectada.

O equipamento utilizado permite ainda a reconstrução de um espectro de PL de cada região selecionada na amostra. Todos os resultados obtidos são salvos em um formato específico, o qual permite, mesmo após a realização das medidas, trabalhar em detalhes com as imagens obtidas, permitindo a colocação de escalas, obtenção dos espectros de PL, dentre outras funcionalidades.

3. 3. 10 Raman e Infravermelho

Quando se trata da caracterização dos modos vibracionais de diferentes compostos, duas das técnicas mais utilizadas, tanto na Física quanto na Química, são o Raman e o infravermelho (IV). Embora ambas as técnicas trabalhem com propriedades ópticas-vibracionais, elas diferem entre si pelos princípios físicos envolvidos.

No Raman nós trabalhamos com o espalhamento inelástico da radiação que incide sobre o composto. Esta luz espalhada que acaba sendo detectada apresenta energia ligeiramente diferente da energia do feixe original. Esta pequena mudança na energia espalhada está associada à energia de vibração da rede cristalina (fônons). No caso do Raman, busca-se utilizar fontes com energia bem abaixo da energia de *gap* do material, diminuindo assim a probabilidade de que ocorra absorção e luminescência por parte da amostra (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2009; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Já no caso da técnica de IV, pretende-se que ocorra a absorção da radiação que incide sobre a amostra. Contudo, diferentemente da AO, neste caso desejamos

observar a absorção de energias muito pequenas, referentes à ativação de modos vibracionais. Para tal, como o próprio nome da técnica sugere, trabalhamos na região do infravermelho ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2009; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Outro detalhe de extrema importância para ambas as técnicas, é que cada tipo de ligação, modo vibracional e interação molecular apresenta valores de energia para espalhamento Raman ou absorção IV bem característica. Assim, o ponto de maior importância na análise dos resultados de Raman e IV obtidos baseia-se na interpretação dos modos vibracionais observados (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2009; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Como ambas as técnicas aqui apresentadas não são foco principal deste trabalho, para um maior detalhamento dos conceitos envolvidos, sugerimos a leitura das referências (LAKOWICZ, 2006; SILVA, 2009; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Os espectros de Raman foram obtidos na faixa de 150 a 4000 cm^{-1} , utilizando um micro-espectrômetro da WITec (alpha 300s), com excitação em 532 nm , *spot* de excitação de $10\text{ }\mu\text{m}$, tempo de exposição de 10 minutos, com os resultados sendo obtidos pela média de 10 varreduras. Os espectros de IV foram obtidos utilizando um equipamento de Infravermelho FTIR Pristige-21 (Shimadzu), com as medidas realizadas em discos prensados de KBr. As medidas de IV apresentam resolução espectral de 4 cm^{-1} , obtidas com uma pela média de 32 varreduras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentamos os resultados de alguns trabalhos realizados no decorrer do doutorado. Para facilitar a apresentação e discussão dos trabalhos, estes foram subdivididos em duas partes, sendo elas: a) caracterização óptica e elétrica de materiais, seguido da confecção de dispositivos eletroluminescentes visando a emissão branca e b) caracterização óptica de materiais orgânicos e a utilização de simulações computacionais como método auxiliar para caracterização destes materiais.

Na primeira parte, relacionada à caracterização dos materiais e confecção dos dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs), realizamos a caracterização óptica e eletro-óptica dos materiais e dispositivos, sempre tendo em vista a confecção de dispositivos com emissão branca. Dentre os trabalhos desenvolvidos nesta parte, temos um estudo detalhado das propriedades ópticas das blendas de PFO:P3OT, onde exploramos e explicamos o aparecimento de uma emissão intermediária nas blendas, bem como discutimos os efeitos da utilização de diferentes solventes na transferência de energia entre os materiais (RENZI et al., 2017); após o estudo sobre as propriedades ópticas das blendas de PFO:P3OT, confeccionamos e estudamos os dispositivos desta blenda e da blenda PFO: CdSe(ZnS):P3OT, os quais apresentam eletroluminescência branca (RENZI et al., 2018). Por fim, estudamos os compostos e as blendas de PDHF: LaPPS 40: Ir(MDQ)₂(acac), bem como os dispositivos confeccionados a partir destas, onde novamente foi possível alcançar um balanço entre as emissões azul, verde e vermelha, obtendo a eletroluminescência branca.

A parte envolvendo as simulações computacionais, que será tratada de forma breve, é resultado de uma colaboração com os professores Marcello F. da Costa, do departamento de Física da UEL, responsável pelo gerenciamento das simulações computacionais; Henrique de Santana, do departamento de Química da UEL, responsável pela caracterização e atribuição dos modos vibracionais obtidos com as técnicas de Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR); Marco Aurélio Toledo da Silva, do departamento de Física da UTFPR – campus Londrina, responsável pelos ajustes dos parâmetros de Huang-Rhys e reconstrução dos espectros de fotoluminescência a partir dos modos vibracionais. O trabalho desenvolvido nesta parceria estudou o copolímero TFB (RENZI et al., 2018).

4.1 AS BLENDA PFO:P3OT E PFO:CDSE(ZNS):P3OT

Embora já sejam amplamente estudados e caracterizados, tanto o PFO quanto o P3OT ainda aparecem com grande destaque na literatura (CHANDRASEKHAR, 2018; ODOD et al., 2018; NISHIKITANI et al., 2018; OLIVEIRA et al., 2018), devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas. No caso do PFO e outros fluorenos, apesar de apresentarem como ponto negativo a instabilidade a longo prazo, estes representam ainda uma das melhores opções para se obter emissão azul de grande qualidade e com alto rendimento quântico (ARIU et al., 2003). Já no que se refere ao P3OT (CHO et al., 2018), é notável sua utilização em células solares, devido à sua ampla faixa de absorvância, e sua boa condutividade (ARIU et al., 2003).

O objetivo desta pesquisa é encontrar combinações de materiais cujas emissões ocorram em três regiões de interesse do espectro visível (vermelho, verde e azul – do inglês, RGB), possibilitando a obtenção de emissão branca. Contudo, mais do que a simples busca por materiais e/ ou combinações destes, é necessário determinar o tipo de arquitetura que será utilizada no dispositivo. Dentre as possíveis arquiteturas para a confecção dos OLEDs, escolhemos utilizar blendas poliméricas/híbridas como camada ativa dos dispositivos.

Grande parte dos materiais orgânicos disponíveis atualmente são solúveis em solventes orgânicos, o que implica em mais um desafio, ao querer trabalhar com camadas ortogonais. Uma maneira de tirar proveito deste detalhe é confeccionar dispositivos baseados em blendas que, além de apresentar maior processabilidade, permitem ainda deposições em grandes áreas e largas escalas. Não obstante, mais do que simplesmente encontrar materiais que emitam em distintas regiões do espectro e que possam formar blendas, procuramos por combinações de materiais que pudessem apresentar transferência de energia.

4. 1. 1 Caracterização Óptica da blenda PFO:P3OT

4. 1. 1. 1 Absorção óptica e fotoluminescência

A transferência de energia que buscamos enfatizar neste caso é do tipo Förster, a qual depende basicamente de dois fatores: a separação entre as moléculas interagentes, associada ao raio de Förster (R_0) do sistema, e a sobreposição, ao menos parcial, dos espectros de emissão do material doador e absorção do material aceitador. Primeiramente realizamos medidas de absorbância óptica (AO) e fotoluminescência (PL) de ambos, PFO e P3OT, de forma a comparar os espectros, e com isso, analisar a possibilidade de que ocorra transferência de energia entre estes materiais. Na Fig. 28 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** são apresentados os espectros normalizados de absorbância (tracejada) e fotoluminescência (linha cheia) dos filmes de PFO (λ_{exc} 375 nm) e P3OT (λ_{exc} 514 nm), depositados a partir de soluções em tolueno. Os valores dos picos e ombros são apresentados em destaque.

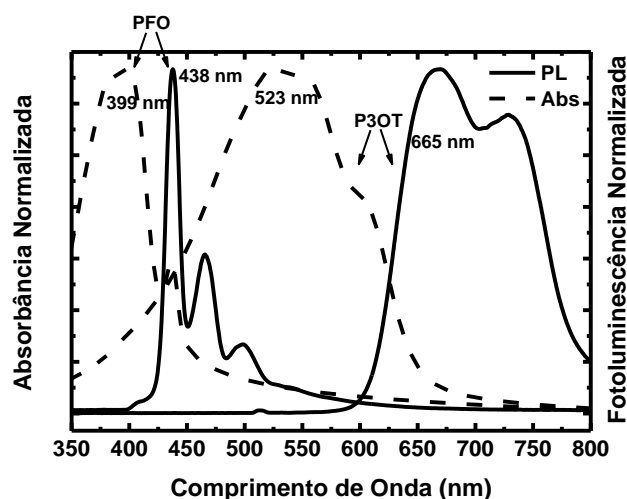


Fig. 28. Espectros de absorbância e fotoluminescência de filmes de PFO e P3OT, depositados a partir de solução em tolueno. A excitação do PFO foi realizada em 375 nm, e a do P3OT, em 514 nm.

A completa sobreposição da emissão do PFO com a absorção do P3OT caracteriza a possibilidade de se observar transferência de energia entre estes materiais, quando os mesmos forem colocados próximos, em blendas. Neste caso, no entanto, a completa sobreposição dos espectros deve ser vista com certo cuidado.

Caso ocorra a transferência de energia entre os materiais, será necessário buscar uma relação entre doador (D) e aceitador (A), de forma a dosar esta transferência de energia, uma vez que toda a emissão do PFO poderá sumir, caso se tenha uma transferência muito efetiva.

Primeiramente, caracterizamos os picos e ombros encontrados nos espectros de AO e PL para ambos os materiais, com base no que é apresentado na literatura. A absorção do PFO (Fig. 29) é caracterizada por uma banda larga, com máximo em $\lambda_{\text{abs}} = 399$ nm, seguida de um pico de baixa intensidade em $\lambda_{\text{abs}} = 436$ nm. Segundo Ariu et al., (2003), Perevedentsev et al., (2015) e Zhang et al., (2017), as cadeias de PFO podem adotar duas diferentes conformações (fases). A mais comum, conhecida como fase amorfa, com máximo de absorção em 399 nm, e a fase cristalina, ou fase beta, com um pico de absorção em 436 nm. Uma vez que os filmes depositados a partir de soluções em tolueno apresentam uma larga absorção em 399 nm, e uma pequena componente em 436 nm, é possível dizer que nos filmes existe uma grande concentração de cadeias de PFO na fase amorfa, acompanhada de uma pequena quantidade de cadeias na fase beta. Em relação à absorção do P3OT, temos uma banda larga, com máximos em 523 e 533 nm, e um ombro em 605 nm, condizentes com o apresentado na literatura (VAN DER ZANDEN et al., 2004; KANEMOTO et al., 2005).

Já em relação às emissões dos polímeros, temos a emissão do PFO bem caracterizada com três picos, relacionados às emissões puramente eletrônica (0-0), primeira banda vibrônica (0-1) e segunda banda vibrônica (0-2) nos comprimentos de onda 438, 465 e 498 nm, respectivamente (BRADLEY et al., 1997; CADBY et al., 2000; ARIU et al., 2003; PEREVEDENTSEV et al., 2015; ZHANG et al., 2017). Estes picos de emissão observados para o PFO são característicos da fase beta, cuja emissão prevalece frente a da fase amorfa, mesmo considerando que a quantidade de cadeias na fase beta é muito inferior à das cadeias na fase amorfa. Uma discussão mais aprofundada sobre as diferentes fases do PFO será realizada mais adiante. Em relação ao P3OT, este apresenta dois picos de emissão bem característicos, associados à formação dos agregados de P3OT, centrados em 665 e 728 nm, representando respectivamente as emissões 0-0 e 0-1 do composto (VAN DER ZANDEN et al., 2004; KANEMOTO et al., 2005).

Após caracterizadas as propriedades básicas destes materiais, preparamos diversas blendas de PFO:P3OT, variando a concentração relativa de P3OT utilizado, de forma a caracterizar e estudar a transferência de energia entre os materiais. Foram preparadas blendas a partir de soluções dos materiais em tolueno, com 2,5, 5, 10 e 20 % de P3OT. Os espectros de AO e PL (λ_{exc} 375 nm) obtidos para as blendas são apresentados na Fig. 29.

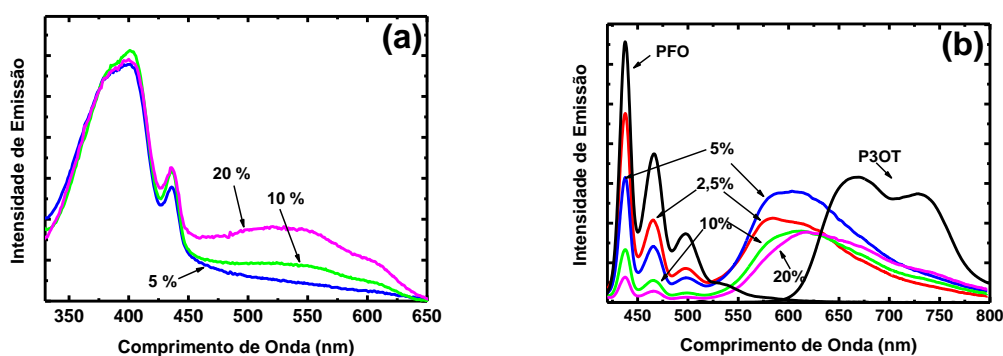


Fig. 29. Espectros de a) absorvância das blendas com 5, 10 e 20 % de P3OT, e b) fotoluminescência dos filmes de PFO (λ_{exc} 375 nm) e P3OT (λ_{exc} 514 nm), e das blendas com 2,5, 5, 10 e 20 % de P3OT (λ_{exc} 375 nm).

Como esperado, quando preparadas as blendas binárias de PFO:P3OT, foi possível observar a transferência de energia do PFO (maior *gap*) para o P3OT (menor *gap*). Como se observa nos espectros de absorção (Fig. 29a), a variação na concentração de P3OT presente na blenda não interfere na absorção do PFO, além de, neste caso, evidenciar uma banda de absorção que se estende de 450 a 650 nm. Entretanto, apesar deste aumento pronunciado na absorção da blenda com a adição de maiores concentrações de P3OT, ao analisar os espectros de PL das blendas (Fig. 29b) é possível notar uma diminuição significativa da emissão do PFO (400 a 520 nm) em relação à emissão do P3OT, caracterizando um aumento na transferência de energia em função do aumento na quantidade de cadeias do material aceitador.

Estas mudanças nas intensidades de emissão da blenda em função da concentração relativa de P3OT são facilmente explicadas com base na transferência de energia D:A. Quando a quantidade de P3OT (aceitador) presente na blenda é pequena, da ordem de 5 %, ocorre a transferência de energia, porém, como temos uma pequena quantidade de material aceitador, parte da emissão ainda ocorre através das cadeias de PFO, antes de ocorrer a transferência para o P3OT,

possibilitando o equilíbrio das emissões azul e verde/vermelha. Já com uma maior quantidade de P3OT na blenda, existem muito mais sítios propensos a interagir com as moléculas de PFO, levando assim a uma maior transferência de energia, e por consequência, uma queda na emissão azul.

Ainda em função dos resultados apresentados para a blenda PFO:P3OT, outro ponto de destaque é o aparecimento de uma emissão intermediária às emissões do PFO e P3OT. Classificando a emissão do PFO como azul (400 a 500 nm), e a emissão do P3OT como vermelha (600 a 750 nm), é possível notar em todas as blendas o aparecimento de uma emissão verde, larga, com máximo em torno de 560 nm. O aparecimento desta emissão, que será estudada em detalhes no transcórre deste trabalho, mostrou-se de extrema importância para alcançar uma emissão ampla da blenda PFO:P3OT, cobrindo todo o espectro visível.

Com o intuito de comprovar que tanto a emissão intermediária quanto a emissão do P3OT na blenda ocorrem devido à transferência de energia a partir das cadeias de PFO, são apresentados na Fig. 30a os espectros de PL com excitação seletiva em 375, 488 e 514 nm, e na Fig. 30b, os espectros de fotoluminescência de excitação (PLE) para o filme da blenda de 5 %, de forma a mostrar como se dá a emissão da blenda em função da excitação utilizada.

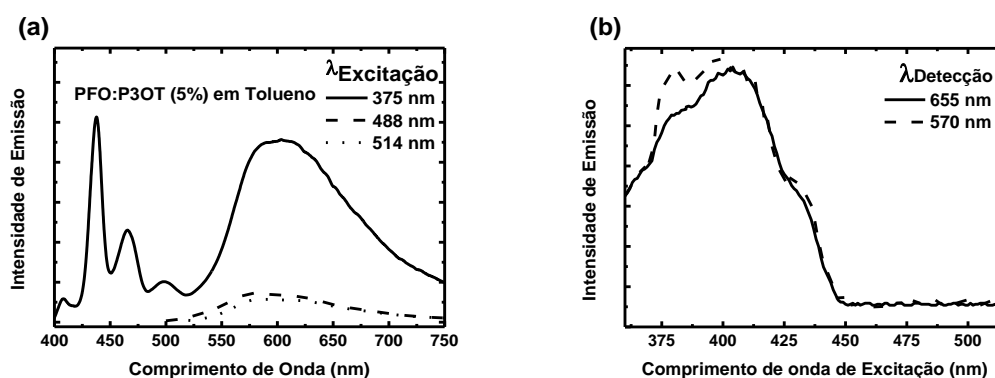


Fig. 30. Espectros de a) fotoluminescência com excitação seletiva em 375, 488 e 514 nm e b) fotoluminescência de excitação com detecção nos picos de emissão 570 e 655 nm, da blenda de PFO:P3OT (5 %).

Os espectros da Fig. 30 evidenciam que tanto a emissão intermediária, quanto a do P3OT são mais intensas quando a excitação é realizada no PFO. Tal fato comprova que a excitação destas cadeias ocorre prioritariamente através da transferência de energia a partir do PFO. No caso da excitação seletiva (Fig. 30a) é

possível observar a emissão do P3OT tanto ao excitar a blenda com altas (375 nm) ou baixas energias (488 e 514 nm). Isso ocorre porque mesmo em pouca quantidade na blenda, ainda há P3OT para absorver a radiação em maiores comprimentos de onda. Contudo, a intensidade de emissão nestes casos (488 e 514 nm) é muito inferior ao que se tem quando utilizada a excitação direta no PFO. Tais resultados se mostram condizentes com o apresentado na Fig. 30b, onde observa-se o aumento na intensidade de emissão da blenda, quando realizada a excitação na região de absorção do PFO.

Para melhor entender as emissões presentes nas blendas (Fig. 29), realizamos um ajuste dos espectros de PL através de curvas Gaussianas, de forma a caracterizar a posição dos picos de emissão das blendas. Os ajustes para cada uma das blendas são apresentados na Fig. 31, com os espectros de PL em função da energia (eV), e não do comumente apresentado, comprimento de onda (nm)⁸. Em seguida, na Tab. 3 são apresentados os picos em energia (eV) e em comprimento de onda (nm) das Gaussianas de ajuste da blenda de 5 % (Fig. 31b).

Tab. 3. Posição dos picos e largura de linha das Gaussianas utilizadas para ajustar o espectro de fotoluminescência da blenda PFO:P3OT 5 %.

Pico	Posição (eV)	Posição (nm)	Largura de Linha (eV)
1	2,83	438	0,080
2	2,66	466	0,115
3	2,48	500	0,103
4	2,10	590	0,261
5	1,90	652	0,229
6	1,68	738	0,161

⁸ Tal procedimento é realizado de forma a facilitar a determinação das incertezas associadas aos ajustes. Enquanto a função de ajuste em relação a energia tem aspecto linear $E = h \nu$, a relação que atende ao comprimento de onda (λ) aparece em função de λ^{-1} ($E = h c \lambda^{-1}$), conduzindo o cálculo do erro propagado para uma expressão de λ^{-2} .

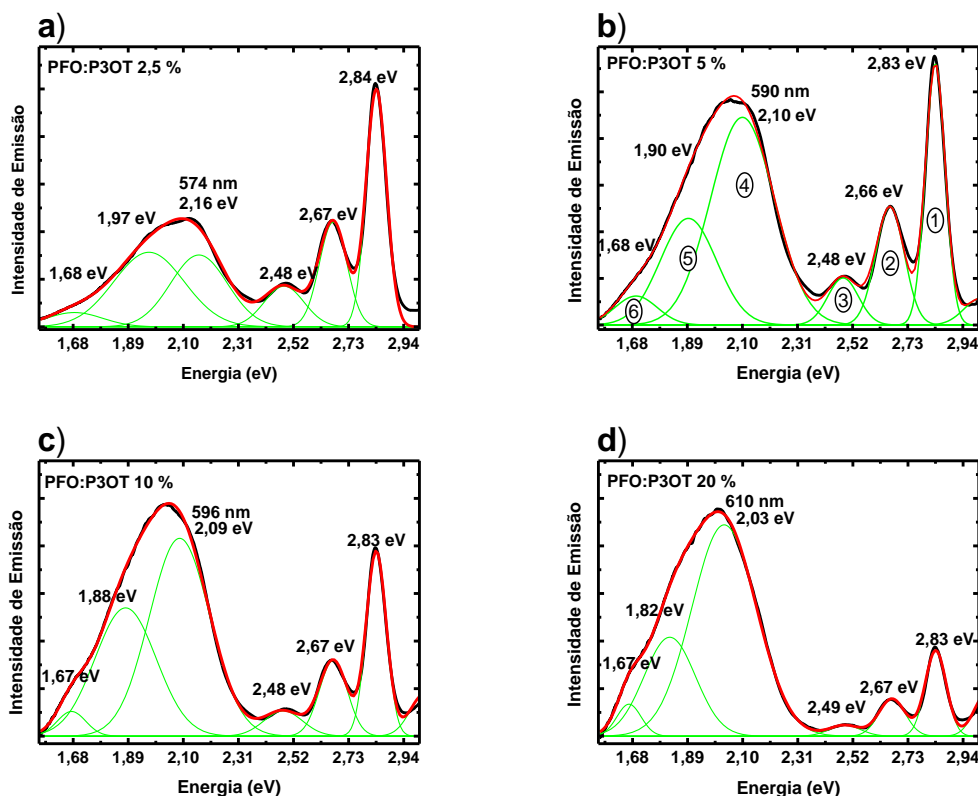


Fig. 31. Espectros de fotoluminescência e os ajustes utilizando Gaussianas para as blendas de PFO:P3OT com diferentes concentrações de P3OT a) 2,5 %, b) 5 %, c) 10 % e d) 20 %. Em preto é apresentado o espectro de fotoluminescência, em verde as Gaussianas utilizadas para ajustar o espectro, e em vermelho, a soma das Gaussianas de ajuste. No caso da blenda com 5 % são apresentadas as numerações para gaussianas, cujas posições no espectro e largura de linha são fornecidas na Tabela 3.

Os valores dos picos de emissão da amostra de 5 % (Tab. 3) se mostram bem condizentes com os resultados apresentados na Fig. 28, com as emissões dos compostos separados. Os picos 1, 2 e 3 podem ser associados à emissão do PFO na fase beta, enquanto os picos 5 e 6 associam-se à emissão dos agregados de P3OT. No entanto, a emissão intermediária, muito pronunciada em todas as blendas, não se relaciona nem à emissão do PFO, nem a do P3OT. Além disso, assim como apresentado na Tab. 4, essa emissão intermediária tem seu pico deslocado para menores energias conforme aumentamos a concentração relativa de P3OT na blenda, indo de 574 nm (blenda com 2,5 % P3OT) para 610 nm (blenda com 20 % P3OT).

Tab. 4. Posição do pico de emissão intermediário para as blendas de PFO:P3OT com diferentes concentrações relativas de P3OT.

Concentração relativa de P3OT (%)	Pico Intermediário	
	Energia (eV)	Comprimento de Onda (nm)
2,5	2,16	574
5	2,10	590
10	2,09	596
20	2,03	610

Investigando um pouco mais a fundo o comportamento desta emissão intermediária, fomos atrás de trabalhos na literatura que pudessem reportar algum comportamento diferenciado, tanto para os polifluorenos (PFO, PDHF, ...) quanto para os politiofenos (P3OT, P3HT, ...). Para os fluorenos o que se encontra de relevante e que poderia ser relacionado, à primeira vista, com a emissão intermediária, seria a degradação das cadeias de fluoreno e a formação da fluorenona (GONG et al., 2004; SIMS et al., 2004). Entretanto, mesmo apresentando uma emissão larga, com máximo em torno de 530 nm, esta emissão apresenta-se bem distante dos 560 nm, e ainda, não seria possível explicar o deslocamento do pico intermediário conforme a concentração de P3OT na blenda. Em relação aos tiofenos, os resultados encontrados na literatura se mostram mais coerentes com o observado. A ideia é que esta emissão intermediária possa estar relacionada à emissão de cadeias isoladas, de menor comprimento de conjugação (XU; HOLDCROFT, 1993; YANG, 2000; SANTOS et al., 2016). Condizente com esta possibilidade, o aumento na concentração relativa de P3OT na blenda leva à formação dos agregados de P3OT, onde as cadeias do material estão próximas umas às outras, favorecendo a transferência de energia entre elas. Tal fato faz com que, mesmo excitando as cadeias de P3OT de maior energia (menor conjugação), nós não observamos sua emissão, uma vez que a transferência de energia entre as cadeias leva à emissão das cadeias de maior conjugação, de menor energia. Este efeito de formação de agregados segundo o aumento na concentração de P3OT pode ser observado nos resultados da Tab. 4, onde temos um deslocamento para o vermelho da emissão das blendas com o aumento na quantidade de P3OT utilizada.

Para avaliar a possibilidade de que esta emissão intermediária seja proveniente das cadeias de P3OT isoladas, preparamos soluções de P3OT em tolueno, variando

a concentração de material de 0,01 mg/mL (5×10^{-5} M) até 32 mg/mL ($1,6 \times 10^{-1}$ M). Os espectros de PL destas soluções em diferentes concentrações são apresentados na Fig. 32.

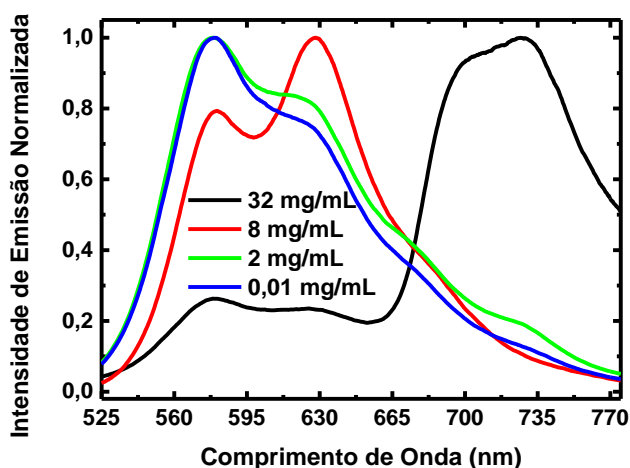


Fig. 32. Espectros de fotoluminescência de soluções de P3OT em tolueno para diferentes concentrações.

A partir dos espectros de PL apresentados na Fig. 32 percebemos que todas as soluções apresentam uma emissão larga, com picos em torno de 560, 630 e 735 nm. Quando trabalhamos com soluções, consideramos a existência de um sistema no qual as moléculas, ou cadeias poliméricas, podem estar mais ou menos separadas entre si, dependendo da concentração da solução. Para uma concentração maior, as cadeias ficam mais próximas umas às outras. Esta proximidade das cadeias acarreta numa maior interação entre as cadeias, formando na solução, ou permitindo com que haja transferência de energia para, estruturas de maior conjugação que apresentam emissão em maiores comprimentos de onda. De maneira análoga, soluções de baixa concentração remetem a menores interações entre as cadeias, dificultando transferência de energia, privilegiando as emissões através de cadeias com menores comprimentos conjugação, levando a emissões em menores comprimentos de onda. Vale evidenciar que todas as soluções apresentam os mesmos picos de emissão, variando somente as intensidades relativas dos mesmos.

Quando analisamos a emissão da solução de P3OT por esta perspectiva, vemos que a emissão privilegiada nas soluções menos concentradas é semelhante com o que observamos em nossas blendas. Além disso, assim como mostrado na

Tab. 4, o aumento na concentração de P3OT provoca um deslocamento da emissão para o vermelho, assim como ocorre no caso das soluções, quando aumentamos a concentração para 32 mg/mL, e passamos a observar uma emissão muito mais pronunciada no vermelho, porém sem que se extingam as emissões mais energéticas.

Desta forma, com base no discutido anteriormente, e nos testes envolvendo as soluções de P3OT, há fortes indícios de que a emissão intermediária seja decorrente de segmentos de P3OT com menor conjugação. Contudo, apesar de condizente, devemos tomar cuidado quando comparamos os resultados dos filmes (PFO:P3OT) e das soluções (P3OT). Enquanto na solução as moléculas estão em constante movimento, devendo ser analisadas as interações molécula-molécula e molécula-solvente, no filme as interações são unicamente entre as moléculas, fixas. Assim, faz-se necessário levar em conta outros fatores que podem interferir na formação, e consequentemente, na morfologia dos filmes, como a citar: a interação entre os compostos utilizados, o solvente utilizado, a forma de deposição e a temperatura do substrato ou do ambiente durante a evaporação do solvente. Por se tratarem de diversos fatores, a ideia inicial foi caracterizar, dando a devida atenção aos detalhes morfológicos, somente os filmes nas condições em que já foram trabalhados até agora (blendas PFO:P3OT). Contudo, mais adiante serão explorados alguns dos outros fatores acima descritos, os quais interferem nas propriedades morfológicas dos filmes formados.

4. 1. 1. 2 Microscopia confocal das blendas de PFO:P3OT

Com o objetivo de caracterizar melhor os filmes das blendas, dando um enfoque especial na morfologia, realizamos medidas de microscopia confocal em filmes da blenda de PFO:P3OT com distintas concentrações de P3OT. Os resultados destas medidas de microscopia são apresentados nas Fig. 33 e Fig. 34. Primeiramente, na Fig. 33 são apresentadas as imagens de microscopia confocal e os espectros de emissão da blenda de PFO:P3OT (5 %) em função do comprimento de onda de excitação, realizando a excitação da amostra (λ_{exc}) em 405 nm (Fig. 33a e Fig. 33b) e em 488 nm (Fig. 33c e Fig. 33d). Em seguida, na Fig. 34 são apresentadas as imagens de microscopia confocal das blendas de PFO:P3OT com diferentes concentrações de P3OT (2,5, 5, 10 e 20 %), com excitação em 488 nm.

Excitando a blenda com 5 % P3OT em duas regiões distintas (Fig. 33a e Fig. 33c) espera-se observar também dois comportamentos diferenciados. Utilizando λ_{exc} em 405 nm (absorção do PFO), a emissão da blenda deve ocorrer como um todo, uma vez que a excitação ocorre na região de absorção do PFO, e este age como uma matriz doadora, transferindo parte da energia para o P3OT. Já para λ_{exc} em 488 nm, espera-se observar somente a emissão do P3OT, visto que o PFO não absorve em tão baixas energias.

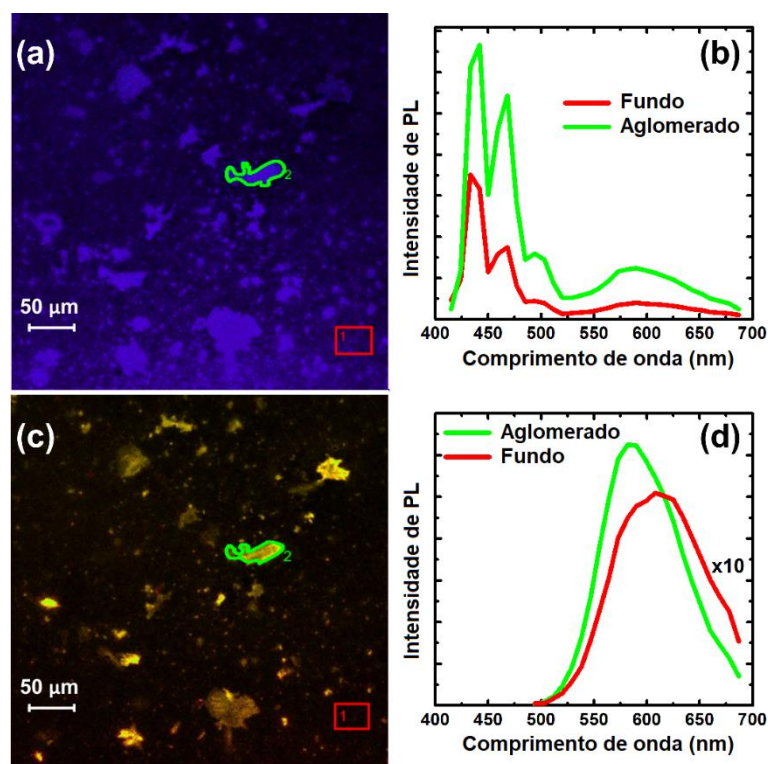


Fig. 33. Imagens da microscopia confocal (a e c) e os respectivos espectros de fotoluminescência (b e d) das regiões selecionadas da blenda de PFO:P3OT 5 % excitada em 405 nm (a e b) e 488 nm (c e d).

Analisando mais a fundo as emissões da blenda a partir da excitação em 405 nm (Fig. 33a), pudemos observar e separar estas emissões em dois grupos, destacados nas Fig. 33a e Fig. 33c pelos contornos em vermelho e verde. O primeiro grupo, delimitado pela linha vermelha (região 1) representa a emissão do “fundo”, ou *background*, enquanto o segundo, delimitado pela linha verde (região 2), representa a emissão dos aglomerados, ou *clusters*.

Para melhor caracterizar e distinguir o papel de cada uma dessas regiões para a emissão final da amostra, apresentamos na Fig. 33b os espectros de PL de cada

uma destas regiões, representados pelas respectivas cores. É possível perceber que a emissão da região que denominamos aglomerados (*clusters*) é a que apresenta uma maior intensidade, bem como também é a que apresenta uma componente intermediária mais pronunciada. Em relação ao “fundo” de emissão, ou seja, as regiões fora dos aglomerados, ainda é possível observar uma emissão, menos intensa, tanto do PFO quanto do P3OT.

Observando a mesma região do filme, porém agora, com excitação em 488 nm (Fig. 33c) notamos uma diminuição na quantidade de aglomerados. Contudo, apesar desta notável diminuição na quantidade de regiões com emissão, ao comparar as imagens da microscopia confocal obtidas com as diferentes excitações, é possível observar que não há distinção entre os aglomerados observados nas duas figuras com λ_{exc} 405 e 488 nm. Ou seja, estas estruturas apresentam tanto cadeias de PFO, quanto de P3OT, e mais, são estes aglomerados os principais responsáveis pela emissão intermediária da blenda. Ao compararmos os espectros de PL das mesmas regiões (Fig. 33d) é possível notar que a emissão nos aglomerados, para a excitação em 488 nm, além de bem mais intensa do que a emissão do “fundo”, também apresenta um deslocamento para maiores energias (*blueshift*).

Com base no que foi apresentado e discutido na Fig. 33 sobre as imagens de microscopia confocal e seus respectivos espectros de PL, podemos sintetizar que: quando depositado, o filme da blenda se distribui sobre o substrato formando duas regiões, o “fundo”, cuja emissão apresenta menor intensidade, e se caracteriza basicamente pela emissão bem distinta das cadeias de PFO e das cadeias de P3OT, em alusão ao observado na Fig. 28; e os aglomerados, formados tanto por PFO, quanto por P3OT, cuja emissão é muito mais intensa, e que privilegia tanto as emissões do PFO na fase beta, quanto das cadeias de P3OT de menor comprimento de conjugação.

Na realidade, entender a morfologia do filme faz-se essencial para explicar o aparecimento da emissão intermediária. Como discutimos anteriormente, os filmes de PFO e das blendas, quando depositados a partir de soluções em tolueno, fazem com que o PFO apresente duas fases. Neste caso, a fase amorfa, de maior energia e presente em muito maior quantidade, atua como matriz, a qual é excitada, e a partir da qual ocorre a transferência de energia para as cadeias de PFO na fase beta e para o P3OT. O PFO na fase beta por sua vez, aparece na forma de aglomerados formados

na matriz de PFO amorfo. Quando inserido o P3OT junto ao PFO, este acaba também se distribuindo tanto no “fundo”, quanto nos *clusters*. A diferença neste caso é que nos *clusters* observamos a emissão das cadeias de P3OT de diferentes conjugações, devido a separação das moléculas de P3OT, o que dificulta a transferência de energia entre elas. No caso do “fundo”, como temos uma maior proximidade entre elas, tem-se uma facilitação na transferência de energia, levando à emissão das cadeias mais longas, de menor energia (NORIEGA et al., 2013).

A questão é que quando os aglomerados (*clusters*) de PFO e P3OT se formam, as cadeias de PFO atuam como barreiras de maior energia, separando as moléculas de P3OT. Dessa forma, temos cadeias de P3OT isoladas (confinadas), com diferentes comprimentos de conjugação. Como a transferência de energia entre as moléculas é dificultada, isso faz com que a emissão do P3OT ocorra através de cadeias com diferentes conjugações (energias), caracterizando a emissão larga e com máximo deslocado para o verde.

As implicações deste confinamento das cadeias de P3OT, bem como do efeito do solvente utilizado para a preparação das blendas, serão discutidos com mais detalhes mais adiante. Por ora, buscando entender um pouco melhor a influência da quantidade de P3OT presente nas blendas na emissão final do filme, são apresentadas na Fig. 34 as imagens de microscopia confocal com excitação no P3OT (488 nm), para blendas com diferentes concentrações relativas de P3OT sendo a) 2,5, b) 5, c) 10 e d) 20 %.

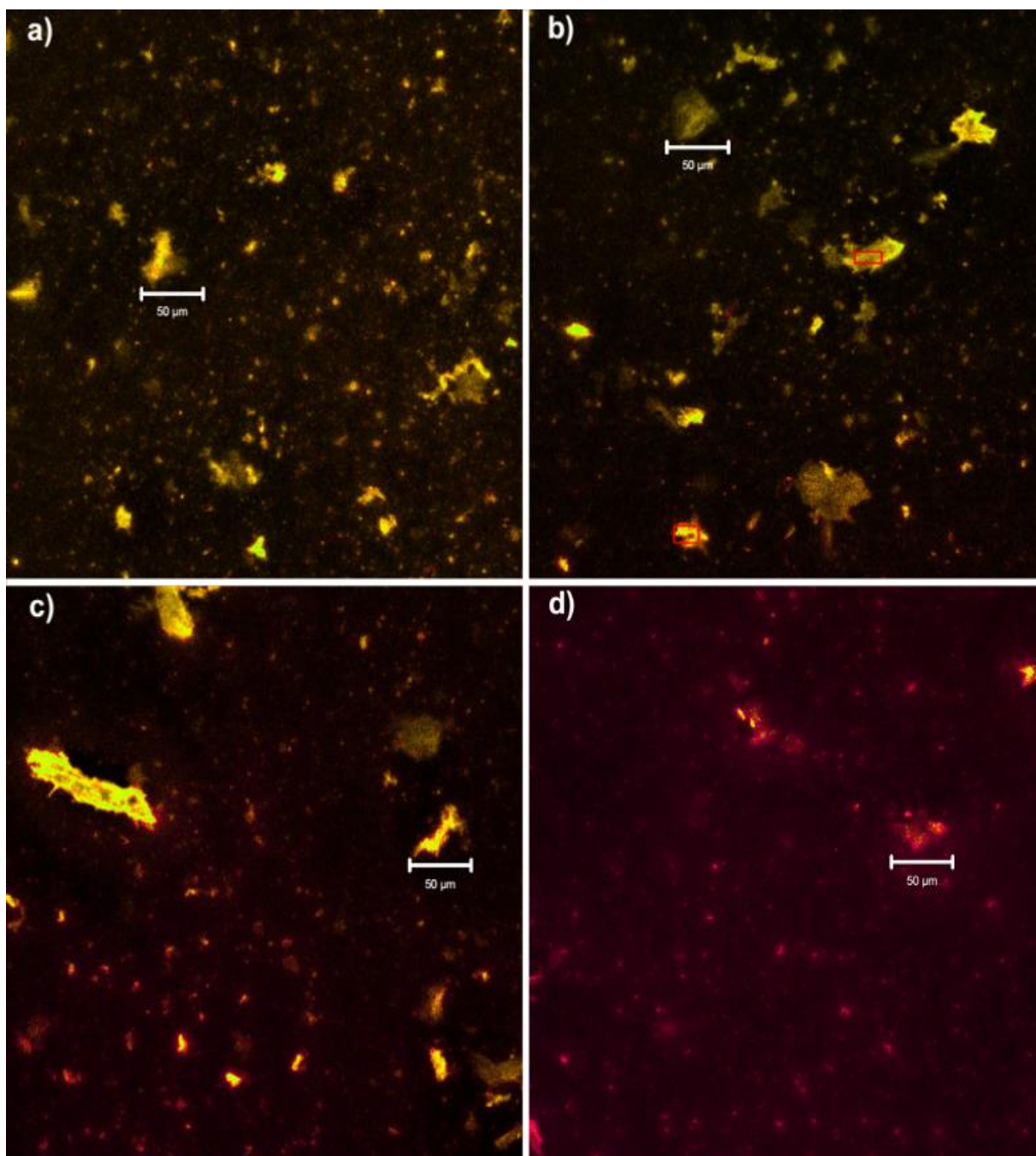


Fig. 34. Imagens de microscopia confocal das blendas de PFO:P3OT com a) 2,5 %, b) 5 %, c) 10 % e d) 20 % de concentração relativa de P3OT, excitadas em 488 nm. Para facilitar a leitura e entendimento do que está apresentado, foi utilizada uma barra de 50 μm junto a cada imagem de microscopia confocal.

A partir das imagens de microscopia é possível perceber que, conforme se dá o aumento na concentração de P3OT na blenda, ocorre uma diminuição na quantidade de aglomerados de PFO na fase beta (ou melhor, da emissão advinda destes aglomerados), e ainda, um deslocamento da cor de fundo da amostra para o vermelho. Tal fato é condizente com tudo o que explicamos anteriormente, visto que,

na presença de uma maior quantidade de P3OT, ocorre a formação dos agregados de P3OT e, por consequência, há uma facilitação na transferência de energia entre as moléculas de P3OT.

Para complementar o estudo sobre a estrutura morfológica do P3OT, na Fig. 35 são apresentados também espectros de microscopia confocal e de fotoluminescência de uma blenda de PMMA:P3OT, mantendo a concentração de P3OT em 5 %, e com excitação em 488 nm. Esta blenda foi preparada no intuito de tentar reproduzir os fenômenos já observados, agora em uma matriz inerte, transparente na região do visível. Desta forma, ao trabalharmos com a blenda de PMMA:P3OT tentamos reproduzir, com maior qualidade, os resultados de emissão unicamente do P3OT, sem que eventuais dúvidas possam aparecer quanto à origem das emissões observadas.

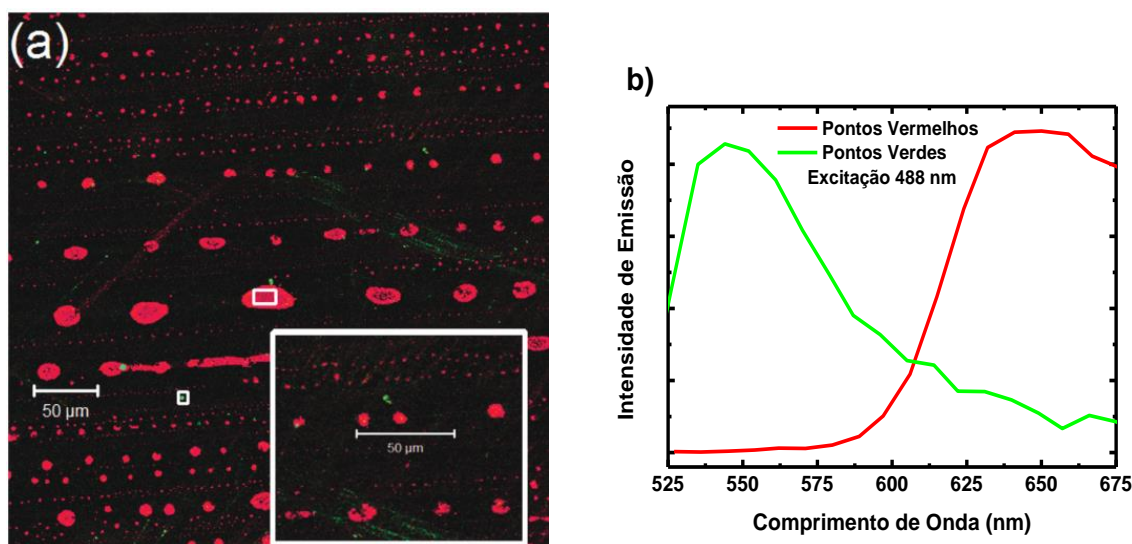


Fig. 35. a) Imagem de microscopia confocal (e região com zoom) de uma blenda de PMMA:P3OT com 5 % de P3OT. b) Espectros de fotoluminescência de duas diferentes regiões selecionadas da blenda, ponto vermelho, e ponto verde (fundo).

As imagens de microscopia confocal mostram que o P3OT em meio à matriz inerte acaba formando regiões de aglomerados nas quais observamos uma emissão vermelha, semelhante à emissão que observamos como proveniente dos agregados de P3OT, como discutido anteriormente. Como neste caso a matriz não tende a criar, nestas regiões, barreiras energéticas para as cadeias de P3OT, temos uma maior e melhor transferência de energia, e por consequência, a emissão deslocada para o vermelho. Outro ponto de destaque nestes resultados é o aparecimento de uma

emissão verde, assim como nas blendas de PFO:P3OT, porém agora, tal emissão está espalhada por toda a amostra, como se pode ver através da amplificação da imagem. Como podemos observar nos espectros de emissão obtidos para cada uma das regiões acima comentadas (Fig. 35b), temos um comportamento muito semelhante ao observado no caso das blendas de PFO:P3OT, com uma emissão verde larga, com máximo em torno de 550 nm, caracterizada pela emissão dos pequenos segmentos de P3OT, isolados tanto na matriz de PMMA quanto na de PFO, e as regiões dos agregados de P3OT, com emissão acima de 600 nm.

Desta forma, ambas as matrizes utilizadas (PFO e PMMA) trazem resultados coerentes para a emissão do P3OT, que pode se estender do verde ao vermelho, dependendo da possibilidade ou não da transferência de energia entre segmentos de diferentes comprimentos de conjugação das cadeias emissoras. Além disso, tais resultados mostram-se essenciais para que possamos entender um pouco melhor sobre os efeitos que a morfologia e a estrutura dos compostos podem apresentar na formação e nas propriedades dos filmes.

4. 1. 1. 3 O efeito dos solventes nas blendas de PFO:P3OT

Antes de nos aprofundarmos no estudo da emissão intermediária, vamos olhar para o efeito do solvente utilizado na preparação dos filmes. Uma vez que o solvente pode interferir na conformação adotada pelas cadeias de PFO, espera-se que, ao alterarmos este, obtenhamos diferentes comportamentos também para as blendas.

Manipular a formação das diferentes fases do PFO é um processo de extrema importância, o qual já apresenta diversos estudos na literatura (ARIU et al., 2003; PEREVEDENTSEV et al., 2015; XUE et al., 2018). Sabe-se que a utilização de solventes mais voláteis, bem como a utilização de processos que acelerem a evaporação do solvente, fazem com que as cadeias de PFO não consigam se organizar muito bem nos filmes, diminuindo assim a quantidade formada de PFO na fase beta (CHEN et al., 2012; ZHANG et al., 2013).

Na Fig. 36 são apresentados quatro espectros de PL do PFO obtidos para filmes depositados a partir de três diferentes solventes, tolueno (TL), clorofórmio (CHCl_3) e diclorobenzeno (DCB), e no caso do CHCl_3 , utilizando dois processos

diferentes para a secagem da amostra, sob atmosfera ambiente (CHCl_3 - A) e em vácuo (CHCl_3 - B).

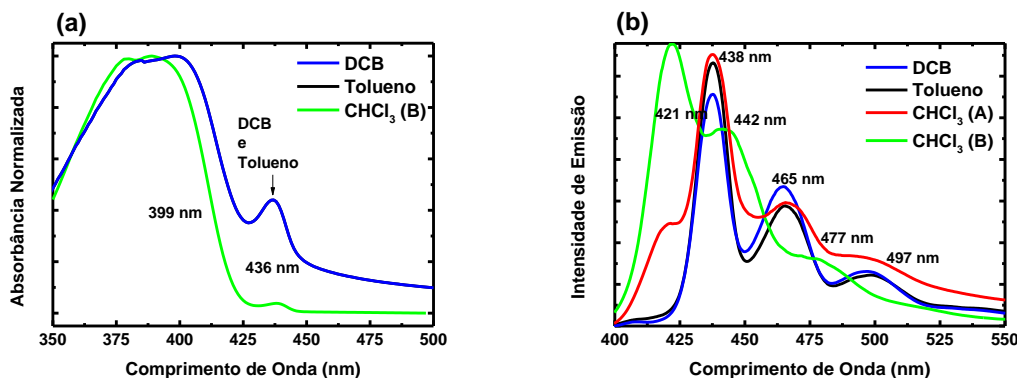


Fig. 36. Espectros normalizados de a) absorção e b) fotoluminescência dos filmes de PFO preparados a partir de diferentes solventes e processos de secagem.

Ao observarmos os resultados de PL e AO é possível constatar que tanto os filmes preparados em DCB quanto em TL apresentaram os mesmos comportamentos, ou seja, ambos os filmes apresentaram formação de PFO na fase beta, e em quantidade parecida (sobreposição total do espectro de absorção). Contudo, ao utilizar o CHCl_3 , é possível observar diferenças tanto em relação aos outros solventes, quanto entre as condições de evaporação para o CHCl_3 . No caso do CHCl_3 deixado para secar em ambiente, é possível perceber que sua emissão se assemelha às emissões dos filmes de DCB e TL; contudo, ela se mostra muito menos definida, e ainda, com um ombro pronunciado em torno de 421 nm. Tal fato destaca que houve a formação de fase beta nos filmes; entretanto, a quantidade formada não foi o suficiente para agir como armadilha radiativa para todos os portadores gerados na matriz amorfa. Tal fato pode ser explicado devido à distribuição das poucas moléculas de PFO na fase beta presentes no filme, permitindo que ocorra a emissão pela fase vítrea antes que ocorra a transferência de energia para a fase beta. Agora, quando analisamos o filme formado pela solução em CHCl_3 e com a secagem em vácuo, acabamos observando um comportamento diferente; neste caso, houve a formação de uma quantidade mínima de fase beta, evidenciado pelo ombro na absorção, em 436 nm (Fig. 36a), porém, por se tratar de uma quantidade muito pequena, esta é facilmente saturada, e tem sua emissão (Fig. 36b) completamente mascarada pela emissão da fase amorfa.

Tomando por base estes comportamentos dos filmes de PFO em relação à utilização dos diferentes solventes, buscamos então observar qual o efeito que estes causariam na confecção das blendas de PFO:P3OT, fixando em 5 % a quantidade de P3OT. Na Fig. 37 são apresentados os espectros de PL, (normalizados pela área integrada⁹) obtidos para as blendas depositadas a partir de soluções em DCB, TL e CHCl₃.

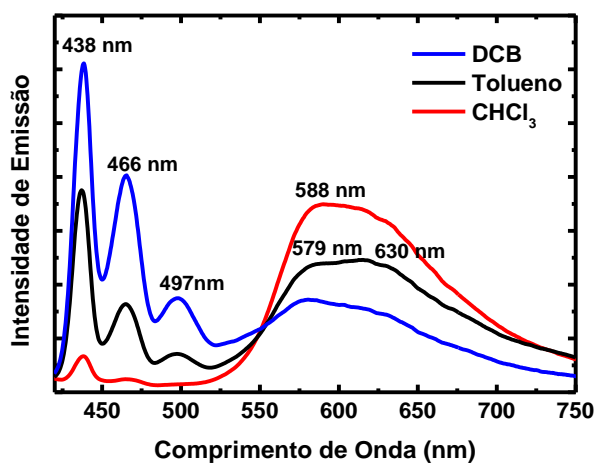


Fig. 37. Espectros de fotoluminescência normalizados dos filmes das blendas de PFO:P3OT (5 %) depositados a partir de soluções em DCB, TL e CHCl₃.

O primeiro destaque ao observamos os três espectros é o cruzamento das emissões em 550 nm. Ao levarmos em consideração este ponto em especial, é possível atribuir que as emissões de 400 nm até próximo a 550 nm estão relacionadas à contribuição do PFO (e de seus defeitos), enquanto que as emissões de 550 nm em diante estão relacionadas às contribuições do P3OT, tanto das cadeias de menor conjugação, quanto das cadeias de maior conjugação.

Outro ponto de destaque para os espectros de PL da Fig. 37 é que para a mesma quantidade de P3OT utilizado (5 %), existem três diferentes proporções entre as intensidades de emissão do PFO e do P3OT. Isso pode ser explicado com base nos processos de transferência de energia entre os materiais da blenda. Ao compararmos os filmes obtidos com cada um dos solventes, podemos analisar o

⁹ Quando realizamos tal procedimento nós evitamos de colocar um valor máximo para todos os espectros, mantendo as proporções entre as emissões. Os espectros normalizados pela área apresentam a mesma forma de linha, contudo, apresentam intensidades próximas uns dos outros, facilitando as comparações.

comportamento da emissão da blenda segundo os casos onde ocorre e onde não ocorre a formação de fase beta em quantidade proeminente. No caso do TL e do DCB, há formação de uma grande quantidade de fase beta, o suficiente para que ocorra o *quenching*¹⁰ total da emissão do PFO na fase amorfa; ocorre que a fase beta formada atua como centros de recombinação radiativa, ou seja, ela age como armadilha para a fase amorfa, fazendo com que a emissão da blenda ocorra tanto através destes centros (PFO) quanto do P3OT. Em contrapartida, quando preparados os filmes de PFO a partir das soluções de CHCl₃, temos a formação de uma quantidade menor de fase beta, propiciando uma transferência de energia mais efetiva da fase amorfa do PFO diretamente para as cadeias de P3OT.

4. 1. 1. 4 Tempo de decaimento de emissão e espectro de emissão resolvido no tempo das blendas de PFO:P3OT

Com base em tudo o que foi discutido até aqui, vemos que o entendimento sobre a presença do PFO na fase beta é crucial para controlar a emissão das blendas. De forma a complementar este estudo sobre o papel da fase beta como armadilhas radiativas, um estudo mais sistemático sobre os tempos de decaimento de emissão foi realizado no filme de PFO depositado a partir da solução em CHCl₃, com secagem em atmosfera ambiente. Na Fig. 38 são apresentados os espectros de espectroscopia de emissão resolvida no tempo (do inglês *Time Resolved Emission Spectroscopy – TRES*). Nela são apresentados espectros PL do filme em função do tempo decorrido a partir da excitação da amostra, sendo apresentados resultados para 100, 260, 420, 580 e 740 ps após a excitação da amostra. Para facilitar a comparação dos espectros são apresentados também, junto a cada curva, o fator de multiplicação utilizado para realizar a normalização das curvas apresentadas.

¹⁰ O *quenching* de fluorescência neste caso é visto como qualquer processo que de alguma maneira provoca a diminuição da emissão da amostra. Os casos mais comuns tratados são das interações entre as moléculas do filme com o oxigênio ou com outras moléculas, a transferência de energia e a formação de complexos com decaimento não radiativos.

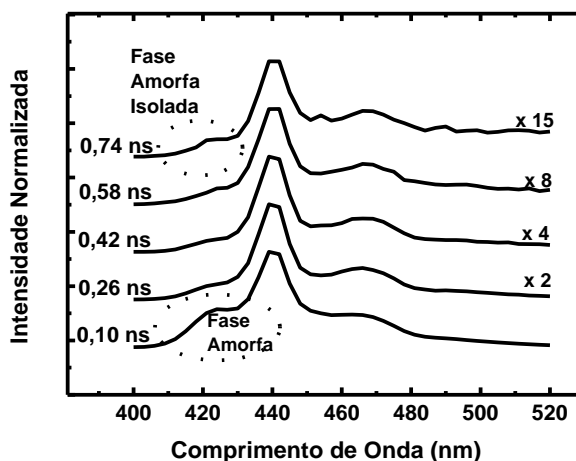


Fig. 38. Espectros de espectroscopia de emissão resolvida no tempo para filmes de PFO depositados a partir de solução em CHCl_3 , e deixados para secar em atmosfera ambiente. À esquerda são apresentados os valores de tempo transcorrido para a obtenção do espectro, após a excitação da amostra, e à direita, o fator multiplicativo utilizado para normalizar as curvas.

Analisando a evolução temporal da emissão do PFO, é possível perceber que após passados 100 ps da excitação, a emissão do filme apresenta contribuições tanto da fase amorfa (destacada com tracejado), quanto da fase beta. Continuando a analisar a evolução temporal, temos que após 260 ps da excitação, a emissão da fase amorfa quase se extingue, restando somente a contribuição da fase beta, caracterizando a transferência de energia da fase amorfa para a beta, ou para defeitos não radiativos. Finalmente, com o passar do tempo, mesmo com uma emissão menos intensa, é possível perceber que por volta de 600 ps observa-se novamente uma emissão de maior energia, associada à fase amorfa, a qual podemos atribuir a pequenas regiões, isoladas, com cadeias de PFO na fase amorfa.

Para complementar o estudo das blendas de PFO:P3OT, buscamos então realizar toda a caracterização dos tempos de decaimento do PFO e do P3OT separadamente, bem como da blenda PFO:P3OT (5 %), a qual tomamos por base para nossas caracterizações. O estudo do tempo de decaimento de emissão dos materiais pode não fornecer muitas informações quando realizado de maneira isolada; contudo, associado às outras técnicas, pode servir para consolidar as hipóteses levantadas ao longo deste trabalho. Além disso, através da comparação dos tempos de decaimento do material doador sozinho e na presença do material aceitador, como

na blenda, é possível quantificar (%) a transferência de energia entre o doador e o aceitador (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Desta forma, realizamos estudos do tempo de decaimento de emissão em filmes de PFO (depositados a partir de solução em tolueno), com excitação em 375 nm e detecção em 438, 466 e 497 nm (emissão da fase beta), em filmes de P3OT, com excitação em 470 nm e detecção em 660 e 730 nm, e na blenda PFO:P3OT 5 % com excitação em 375 nm e detecção em 438, 466, 497, 570 e 650 nm. Os espectros dos decaimentos do PFO e do P3OT são apresentados na Fig. 39a, com os ajustes do decaimento apresentados na Tab. 5, enquanto os decaimentos da blenda e seus ajustes são apresentados na Fig. 39b e Tab. 6, respectivamente. Em ambas Fig. 39a e Fig. 39b os decaimentos são apresentados pelas curvas em preto, enquanto que a função de resposta do equipamento (IRF) é apresentada pelas curvas em vermelho.

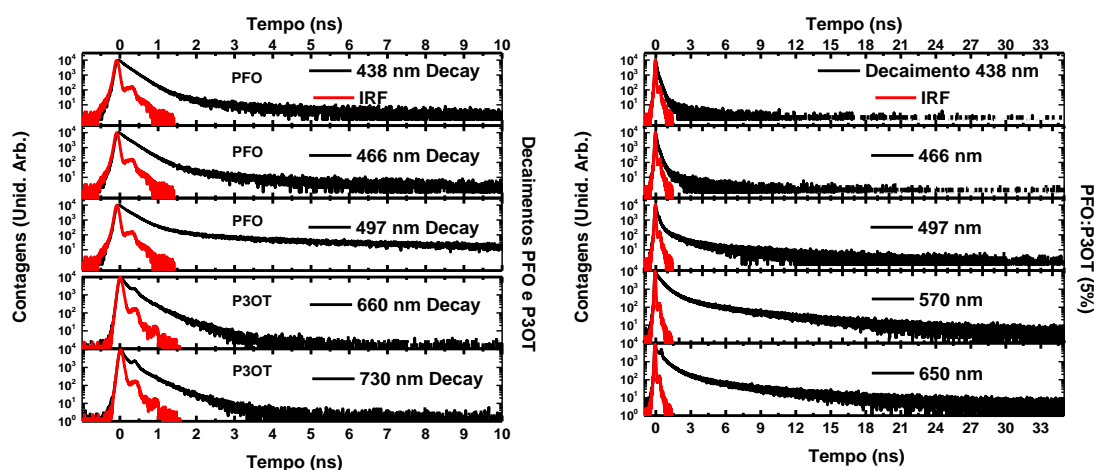


Fig. 39. Espectros de decaimento de emissão e respectivos IRFs para os filmes de a) PFO e P3OT, e b) para a blenda PFO:P3OT 5 %.

Tab. 5. Tempos de decaimento de emissão para os filmes de PFO e P3OT.

Detecção (nm)	PFO Filme (Tolueno)		
	τ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	Contribuição %
438 nm	0,79	0,02	7
	0,21	0,01	93
466 nm	0,91	0,03	7
	0,22	0,00	93
497 nm	3,83	0,16	15
	0,25	0,00	85
Detecção (nm)	P3OT Filme (Tolueno)		
	τ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	Contribuição %
660 nm	0,55	0,01	24
	0,21	0,01	76
730 nm	0,67	0,03	18
	0,25	0,01	82

Tab. 6. Tempos de decaimento de emissão para a blenda PFO:P3OT 5 %.

Detecção (nm)	PFO:P3OT (5 %) Filme (Tolueno)		
	τ (ns)	$\Delta \tau$ (ns)	Contribuição %
438 nm	0,28	0,01	15
	0,08	0,00	85
466 nm	0,48	0,02	10
	0,09	0,00	90
497 nm	1,65	0,08	22
	0,15	0,00	78
580 nm	5,25	0,11	59
	0,69	0,02	41
650 nm	4,63	0,08	40
	0,68	0,01	60

Ao analisarmos os tempos de decaimento para os compostos puros é possível destacar alguns pontos de maior significância. No caso do PFO, voltando a atenção para o decaimento em 438 nm, temos uma emissão mais rápida, da ordem de 210 ps

(93 %), acompanhada de uma componente mais longa, com baixa contribuição (7 %) para o decaimento, a qual pode ser associada às cadeias isoladas de PFO na fase beta. No caso do P3OT temos também duas componentes, uma da ordem de 200 ps (76 %), e outra mais longa, da ordem de 600 ps (24 %), condizentes com o exposto na literatura (KIM; BRADLEY, 2005; JARZAB et al., 2011; CHEN et al., 2013). A presença de duas componentes nos decaimentos do P3OT pode ser explicada, assim como para o PFO, em função da distribuição de cadeias isoladas ou de agregados. No trabalho realizado por Chen et al., (2013), eles mostram que existem diferenças nas propriedades ópticas e nos tempos de emissão do P3HT em duas diferentes distribuições, adquiridas segundo o solvente utilizado para a deposição do material, o rr-P3HT (regioregular) e o ra-P3HT (*regiorandom* ou no caso regioaleatório).

Como mencionado anteriormente, ao relacionarmos os tempos de decaimento da emissão em 438 nm do PFO puro com o mesmo decaimento, porém agora da blenda PFO:P3OT 5 % é possível, através da relação $1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$, determinar a % da eficiência da transferência de energia do PFO (fase beta) para o P3OT. O termo τ_{DA} representa o tempo do decaimento obtido para o doador na presença do aceitador, e τ_D o tempo para o doador sozinho. Tomando por base o tempo de 80 ps obtido para a blenda (Tab. 6), é possível determinar que a eficiência de transferência de energia neste caso fica em torno de 60 %. Vale ressaltar que neste caso não estamos levando em conta a transferência de energia entre as diferentes fases do PFO.

Ainda em relação aos resultados dos decaimentos obtidos para a blenda PFO:P3OT (5 %), é possível notar uma coerência entre os decaimentos em 580 e 650 nm, de tal forma que seus decaimentos apresentam tempos muito próximos tanto para a componente mais curta (~ 700 ps) quanto para a componente mais longa (5 ns). Apesar de ambas as regiões apresentarem decaimentos com tempos muito parecidos, estes tempos apresentam contribuições invertidas. Em 580 nm observa-se uma maior contribuição dos decaimentos mais longos, associados à dificuldade de transferência de energia entre as cadeias de P3OT, como já discutido anteriormente. Já em 650 nm, apesar de ainda observamos uma contribuição das emissões mais longas, passam a predominar os decaimentos mais rápidos, associados aos agregados de P3OT, onde existe maior facilidade para a transferência de energia entre cadeias. Associado a isso temos como consequência também o *redshift* da emissão.

Para tentar observar e separar as emissões de cada um dos compostos (PFO na fase beta, aglomerados de PFO com P3OT e agregados de P3OT) foi realizada a medida de TRES da blenda com 5 %. Na Fig. 40 é apresentada a evolução temporal da emissão da blenda, desde 50 ps após a excitação da amostra, até 2650 ps, com as medidas sendo realizadas em intervalos de 200 ps. Além disso, para facilitar a comparação e análise dos resultados, todos os espectros são apresentados já normalizados (omitidos os fatores multiplicativos).

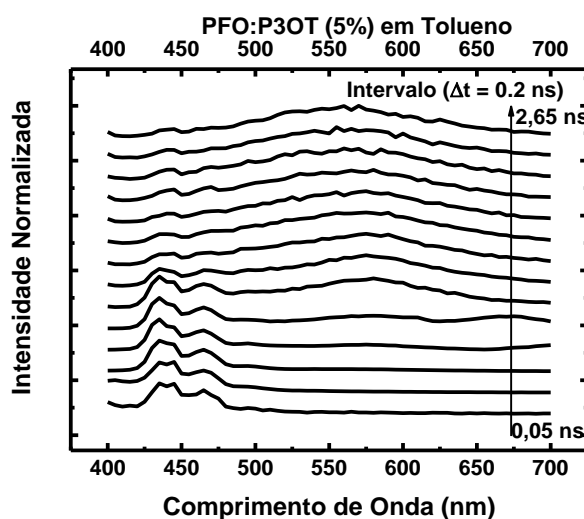


Fig. 40. Evolução temporal (50 a 2650 ps) da emissão da blenda de PFO:P3OT (5 %) com excitação em 375 nm.

Para entender os resultados obtidos, vamos observar os espectros de emissão em função do intervalo de tempo de detecção mais conveniente para cada situação. Entre a primeira medida (50 ps) e 1250 ps (sexta curva) nota-se que ocorre a diminuição na intensidade de emissão do PFO (entre 420 e 500 nm). Em concomitância com esta diminuição, no intervalo de 850 ps a 1050 ps temos o aparecimento da emissão dos agregados de P3OT, em torno de 650 nm. Por fim, a emissão intermediária da blenda (em torno de 570 nm), associada às cadeias de P3OT, isoladas energeticamente, e de menor conjugação, começa a aparecer após 1050 ps, e perdura, sozinha, até 2650 ps. Esta emissão é condizente com o esperado, uma vez que se associa às cadeias energeticamente isoladas dentro da matriz de PFO.

O espectro apresentado na Fig. 40 retrata os espectros de emissão da blenda (intensidade normalizada vs comprimento de onda) em função de diferentes tempos de observação após a detecção do primeiro fóton (0,05 ns após a excitação).

Por fim, na Fig. 41 é apresentado o espectro de emissão à 2800 ps, para a blenda de 5 %, com excitação em 375 nm. Nela observamos que a emissão intermediária, apesar de centralizada em torno de 550 nm, se estende para maiores e menores energias, representando a grande distribuição de comprimentos de conjugação para as cadeias de P3OT, energeticamente isoladas, presentes no filme.

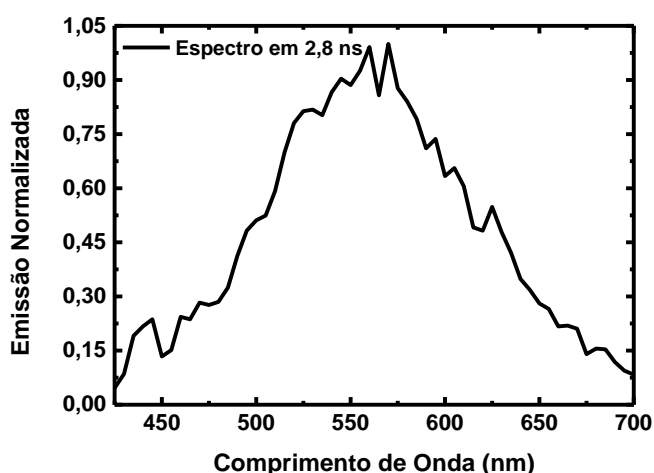


Fig. 41. Espectro de emissão da blenda de PFO:P3OT (5 %), 2800 ps após a excitação do filme em 375 nm.

4. 1. 2 Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica do PFO, P3OT e Blenda PFO:P3OT

Nesta sessão foram estudadas as propriedades ópticas do PFO e P3OT, bem como de blendas PFO:P3OT preparadas com diferentes concentrações relativas de cada material, e variando as condições de preparo das amostras, em particular, do solvente utilizado, visando entender as mudanças nas características dos filmes preparados.

Ao estudar as blendas de PFO:P3OT, notamos o aparecimento de uma emissão intermediária, em adição às emissões características do PFO e do P3OT. De forma a investigar a origem desta emissão intermediária, medidas de microscopia confocal foram realizadas, e mostraram que o P3OT se distribui, quando nas blendas, de duas maneiras distintas: como moléculas isoladas, dentro dos aglomerados com

PFO na fase beta, e em agregados. A emissão dos agregados apresenta-se igual à emissão do P3OT em filmes puros, enquanto a emissão do P3OT nos aglomerados apresenta uma emissão larga, com máximo em torno de 570 nm. Desta forma, foi possível associar que a emissão intermediária das blendas PFO:P3OT provém de cadeias isoladas de P3OT, com diferentes comprimentos de conjugação. Esta emissão se torna possível devido à dificuldade na transferência de energia entre as cadeias de P3OT, a qual permite a emissão através das cadeias de maior energia, deslocando a emissão para o verde.

Ao realizarmos as medidas de tempo de decaimento de emissão observamos um decaimento de 5 ns para a emissão intermediária da blenda PFO:P3OT (5 %), mais longo do que os demais decaimentos. Devido ao longo tempo de decaimento foi possível, através das medidas de TRES, separar as emissões da blenda em três momentos, associando-os ao PFO (tempos curtos), agregados de P3OT (tempos intermediários) e às cadeias isoladas de P3OT, com tempos mais longos. A emissão das cadeias isoladas de P3OT observada no TRES apresenta um máximo em torno de 565 nm, muito próximo ao que observamos nas medidas de microscopia confocal, dando suporte às atribuições que havíamos feito.

Em relação às propriedades ópticas das blendas, constatamos que é possível obter uma emissão distribuída ao longo de todo o espectro visível utilizando blendas de PFO:P3OT. Além do mais, foi possível modificar as intensidades de emissão no azul (PFO) e verde/vermelho (P3OT) simplesmente alterando as concentrações dos materiais na blenda, ou então utilizando solventes diferentes. Solventes mais voláteis, como o clorofórmio, levam à formação de filmes com PFO somente na fase amorfa, o qual transfere quase toda a energia absorvida para as cadeias de P3OT na blenda, levando a uma emissão predominantemente verde e vermelha. Já com a utilização de solventes menos voláteis como o DCB e Tolueno, o PFO forma, em adição à fase amorfa (presente em maior quantidade nos filmes, e de maior energia), uma fase mais organizada (que aparece em menor quantidade), conhecida como fase beta. Esta fase beta acaba atuando como armadilha radiativa e como centro de emissão. No caso das blendas preparadas utilizando estes solventes menos voláteis, nem toda a energia da fase amorfa do PFO é transferida para o P3OT. Parte da energia acaba sendo transferida também para as cadeias de PFO na fase beta, a qual, além de transferir a

energia para o P3OT, também acaba emitindo radiação, levando assim a uma emissão mais balanceada ao longo de todo o espectro visível.

Embasado nos testes realizados, a blenda de PFO:P3OT (5 %) depositada a partir de solução em tolueno foi a que apresentou melhor distribuição de emissão ao longo de todo o espectro visível, com um bom equilíbrio entre as emissões azul, verde e vermelho. Assim, este estudo possibilitou um melhor entendimento sobre os mecanismos de emissão das blendas de PFO:P3OT, bem como permitiu entender a transferência de energia entre os materiais envolvidos, possibilitando controlar esse processo através da mudança no solvente utilizado no preparo das soluções, ou mesmo na quantidade de cada material utilizado.

Os estudos referentes a esta parte foram publicados no ano de 2017, na *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (RENZI et al., 2017).

4. 1. 3 Utilização de Blendas de PFO:P3OT para Confecção de Dispositivos com Emissão Branca – Caracterização da Fotoluminescência Quanto à Cor de Emissão

Como discutimos anteriormente, e salientamos no título deste trabalho, o extensivo estudo do PFO, P3OT e das blendas binárias destes compostos iniciou-se devido à nossa procura por materiais e blendas que pudessem apresentar uma emissão ao longo de todo o espectro visível. Com base em tudo que foi apresentado anteriormente, podemos dizer com segurança que agora temos a capacidade de manipular, ao menos parcialmente, alguns aspectos da blenda de PFO:P3OT, de forma a dosarmos a transferência de energia entre os compostos. Além disso, agora que entendemos um pouco melhor sobre a emissão intermediária que aparece nestas blendas, somos capazes de, a partir dos ajustes dos parâmetros corretos, preparar misturas que tenham diferentes intensidades relativas das cores fundamentais (azul, verde e vermelho) e, assim, preparar uma blenda que tenha emissão branca.

Tendo em vista nossa procura pela emissão branca, novos filmes da blenda PFO:P3OT foram preparados, agora com 3, 5 e 7 % de P3OT, todos depositados a partir de soluções em tolueno. Os espectros de PL destes filmes, juntamente com o do PFO e P3OT puro são apresentados na Fig. 42a, enquanto na Fig. 42b é apresentada o diagrama CIE 1931, com as coordenadas de cor de emissão (x:y)¹¹ para cada uma das blendas.

¹¹ Lembrando que neste tipo de coordenadas de cor temos o branco caracterizado como o ponto (0,33;0,33).

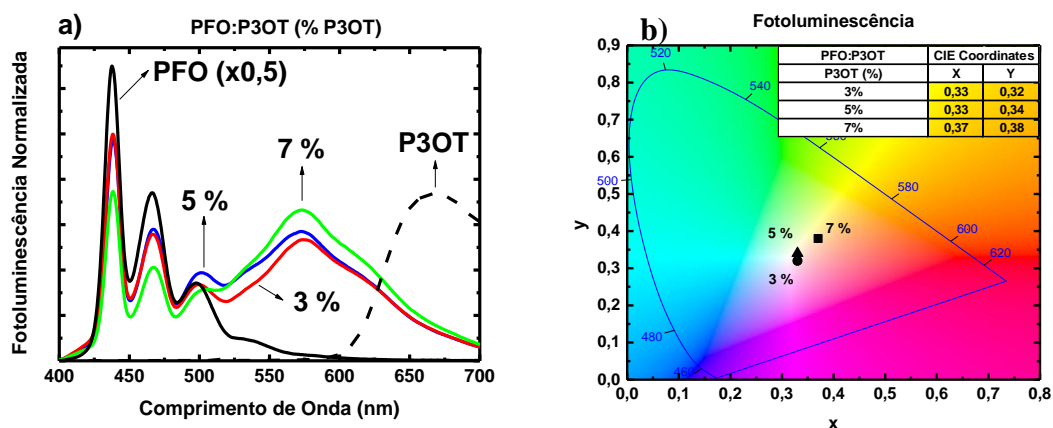


Fig. 42. a) Espectros de fotoluminescência para o PFO, P3OT e para as blendas PFO:P3OT com 3, 5 e 7 % de P3OT. A excitação do PFO e das blendas foi realizada em 375 nm, enquanto que a excitação do P3OT foi realizada em 514 nm. b) Diagrama CIE de coordenadas de emissão (x:y) para a fotoluminescência das blendas com 3, 5 e 7 % de P3OT.

A utilização de solventes pouco voláteis como o tolueno, mostra-se de extrema importância para alcançar o balanço das emissões das blendas. Como discutimos no capítulo anterior, e é retratado na literatura (ZHANG et al., 2017; RENZI et al., 2017), a fase beta do PFO, formada pela utilização de solventes pouco voláteis, atua como armadilha radiativa no filme, não permitindo que toda a energia proveniente da fase amorfa do PFO seja transferida para o P3OT. Assim, utilizando baixas concentrações de P3OT nas blendas conseguimos chegar a um balanço entre as emissões azul (PFO) e verde (cadeias isoladas de P3OT) e vermelho (agregados de P3OT).

Analisando as coordenadas de emissão CIE da PL em função da quantidade de P3OT na blenda, é possível perceber que a adição de maiores quantidades de P3OT provoca um deslocamento da emissão para o verde/ amarelo. No caso da excitação óptica, vemos que as blendas de 3 e 5 % ficam muito próximas do branco ideal (0,33:0,33). Tal balanço na emissão só se faz possível mediante a presença desta emissão intermediária, a qual complementa a emissão dos materiais da blenda.

Uma vez determinada a concentração ideal para alcançar a PL branca, partimos desta mesma ideia sobre o balanço na transferência de energia para tentar confeccionar dispositivos destas blendas, sempre em busca da emissão branca.

4. 1. 4 Caracterização Elétrica da Blenda PFO:P3OT

Embora seja importante alcançar a emissão branca através da PL, de modo a prever a capacidade de se criar dispositivos com emissão balanceada e que se estenda ao longo de todo o espectro visível, sabe-se que quando tratamos da excitação elétrica, devemos levar em conta alguns outros fatores que podem interferir na emissão da blenda. Enquanto na PL nós excitamos a matriz doadora (PFO), e a partir desta temos a transferência de energia para o P3OT, na eletroluminescência (EL) o que ocorre é a injeção de portadores no filme (em especial no PFO em fase amorfa, presente em maior quantidade), e então a partir deste, ocorre a migração dos portadores para os outros materiais. Neste caso, como a emissão intermediária de nossa blenda é proveniente de regiões com aglomerados de PFO e P3OT, onde existem diversas barreiras de energia entre as cadeias, não sabemos se os portadores conseguirão se recombinar com tanta eficiência nestas regiões. Além de todos estes detalhes, vale lembrar que por se tratar da injeção e migração de cargas, é desejável que exista uma proximidade entre os níveis de energia dos materiais, de forma a facilitar esta migração dos portadores através dos mesmos, sem a necessidade de se aplicar tensões muito elevadas sobre o dispositivo.

Com base em tudo isso, vamos analisar primeiramente como se dá a distribuição dos níveis de energia dos materiais que compõe a blenda em relação ao dispositivo. Na Fig. 43 apresentamos os níveis de energia de todos os materiais base que compõe os dispositivos confeccionados, sendo que estes dispositivos diferem entre si somente pela concentração de P3OT utilizada na camada ativa. Vale ressaltar que todos os dispositivos confeccionados apresentam, além da camada ativa (blenda) e dos contatos metálicos (ITO e Al), duas camadas transportadoras de buraco, o PEDOT:PSS e o TFB, Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-dil)-co-(4,4'-(N-(4-secbutilfenil)difenilamina)], um copolímero do PFO amplamente utilizado como camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons. A utilização destas camadas extras no dispositivo é embasada no trabalho de Cordeiro (CORDEIRO, 2017), onde um estudo sistemático demonstrou a melhora na qualidade dos dispositivos confeccionados, bem como a redução da tensão de funcionamento, quando utilizada uma fina camada de TFB e PEDOT:PSS sobre o ITO.

No caso do Al é comum encontrar trabalhos (HUNG; TANG; MASON, 1997; KWAK et al., 2012; ZHAO et al., 2017; SHIN et al., 2017) que utilizam uma fina camada (~ 1 nm) de LiF, MoO₃ ou Ca para diminuir o degrau de injeção dos elétrons do Al para a camada ativa; porém, trabalhar com tais materiais exige um ambiente de trabalho muito controlado, com a confecção e encapsulação do dispositivo sendo realizada em ambiente totalmente inerte. Como não temos condições de realizar tal preparação, optamos por não utilizar tal camada nos dispositivos, de forma a evitar eventuais problemas de oxidação da mesma, e uma possível dificuldade acarretada por esse fator na injeção de elétrons na camada ativa.

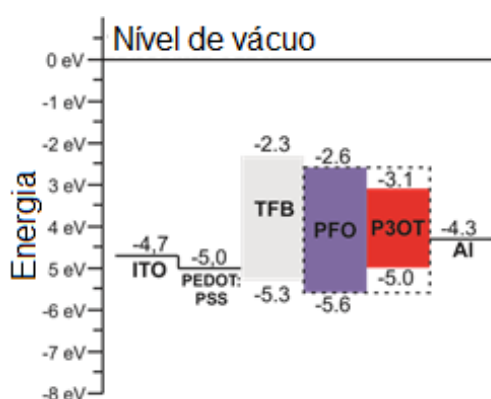


Fig. 43. Representação dos níveis de energia dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos emissores de luz (OLEDs) com camada ativa de PFO:P3OT.

Seguindo a estrutura apresentada na Fig. 43, confeccionamos dispositivos utilizando como camada ativa as blendas com 3, 5 e 7 % P3OT. Os espectros de EL destes dispositivos em função da tensão aplicada, bem como os valores das coordenadas CIE para algumas tensões são apresentados na Fig. 44. Em seguida, na Fig. 45 apresentamos as curvas de EL e o CIE a uma tensão intermediária (~ 7 V) para cada uma das blendas, de forma a permitir a comparação dos resultados obtidos, servindo também como base para entender como se dá a emissão dos dispositivos em função da concentração de P3OT.

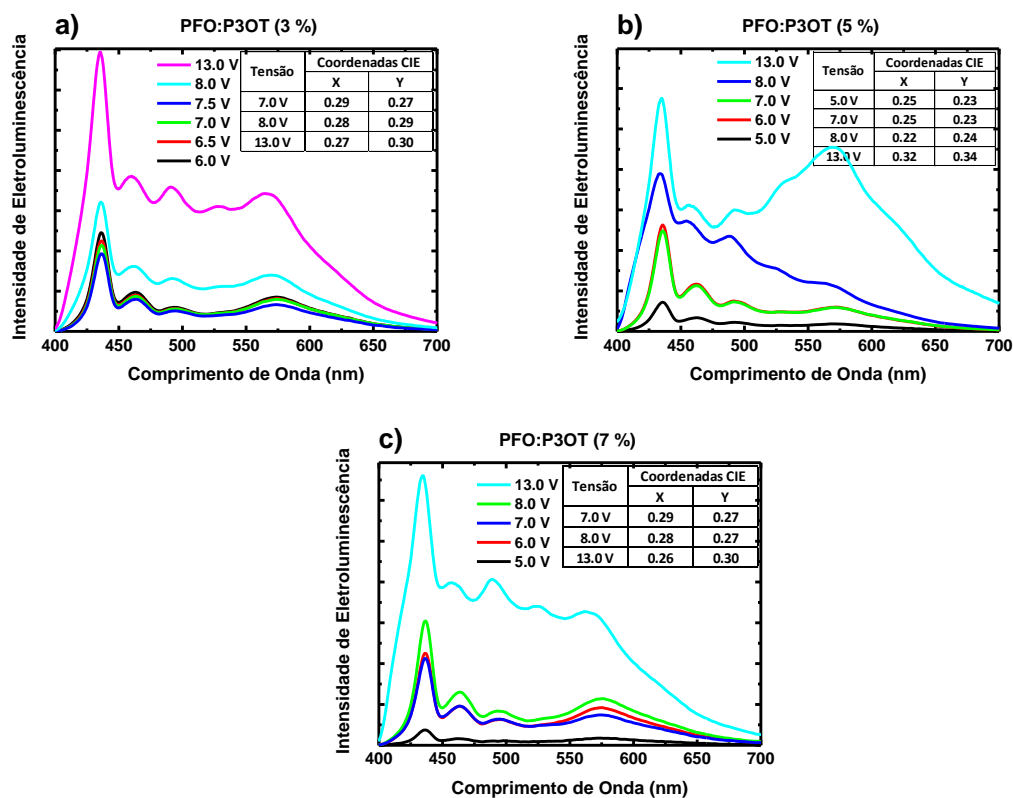


Fig. 44. Espectros de eletroluminescência em função da tensão aplicada e valores das coordenadas CIE de emissão para as blendas com concentração de a) 3 %, b) 5 % e c) 7 % P3OT.

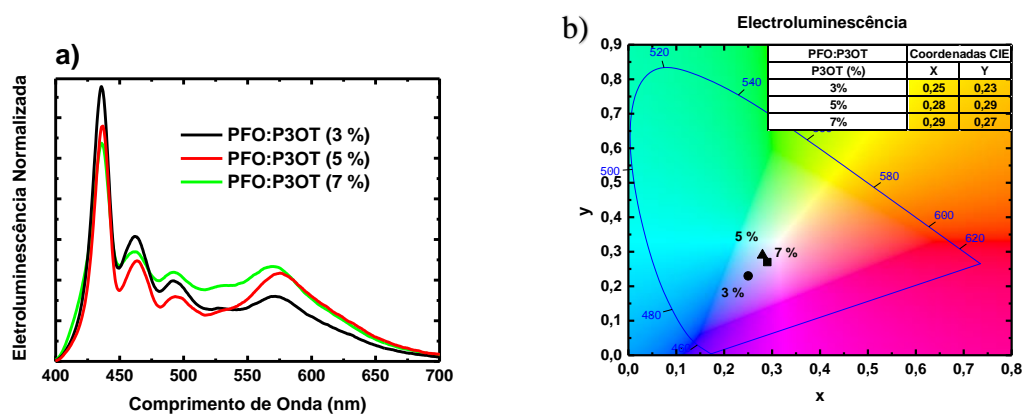


Fig. 45. a) Espectros normalizados de eletroluminescência a tensões intermediárias (~7 V) dos dispositivos de PFO:P3OT com diferentes concentrações de P3OT. b) Diagrama CIE de coordenadas de emissão (x:y) para a eletroluminescência das blendas com 3, 5 e 7 % de P3OT a 7 V.

Ao compararmos os resultados obtidos para os dispositivos (EL) e para as blendas (PL) é possível notar que no caso da excitação em tensões intermediárias (~7 V) (Fig. 45) ocorre um deslocamento da emissão da amostra para o azul, quando a excitação elétrica é utilizada. Devido a isso, a EL, diferentemente da PL, não

apresenta emissão branca, ou próxima a ela. Neste caso (EL) a variação na concentração de P3OT na blenda pouco influencia na mudança das intensidades de emissão dos compostos. Tal comportamento é condizente com o que foi discutido anteriormente, quando explicamos sobre a diferença entre os mecanismos de excitação óptica e elétrica, e quais as implicações destes na emissão das blends. No caso da PL, apesar de ocorrer a transferência de energia entre os materiais, há a possibilidade de que a recombinação do éxciton ocorra antes de alcançar as cadeias de menor energia, ou mesmo que este acabe preso em regiões onde as cadeias do material apresentam-se confinadas energeticamente. Já na EL, como se trata da injeção e migração dos portadores através dos materiais, há uma tendência de que estes portadores migrem para os níveis locais de menor energia (DE DEUS et al., 2013). Desta forma a presença das cadeias de PFO em diferentes fases mostra-se de extrema importância. Assim como na PL, as cadeias de PFO na fase beta atuam como poços de potencial para as cargas, não permitindo, para baixos potenciais, que todas as cargas migrem para o P3OT, regulando sua emissão. Assim, em baixas tensões, a EL se assemelha à PL, devido ao confinamento dos portadores nas cadeias mais longas de PFO (fase beta).

Contudo, como apresentado na Fig. 44, ao aumentarmos a tensão aplicada sobre os dispositivos, começamos a ter uma emissão mais característica do P3OT, tanto das cadeias energeticamente isoladas (*clusters*), quanto dos agregados. Dando destaque especial para um resultado obtido com altas tensões, é apresentado na Fig. 46 o espectro de EL a 13 V para a blenda com 5 % de P3OT, a qual resulta em uma emissão branca, com CIE (0,32;0,35).

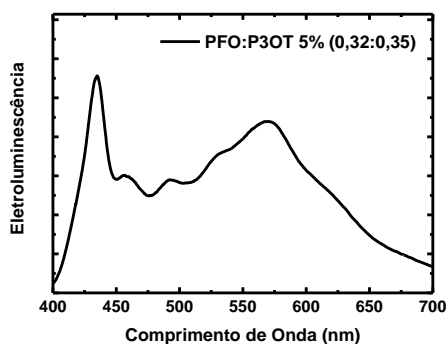


Fig. 46. Eletroluminescência a 13 V da blenda PFO:P3OT 5 %.

Embora animador, o resultado obtido demanda uma cautela especial. Neste caso temos uma intensidade de emissão equiparada entre o PFO e o P3OT, mas, é possível notar o aparecimento de uma banda em torno de 530 nm, que atribuímos à degradação do PFO, e à conseqüente formação de fluorenona (GONG et al., 2004; SIMS et al., 2004). Como os dispositivos não foram confeccionados em ambiente inerte, e também, como os dispositivos não foram encapsulados, apesar das medidas de eletroluminescência serem realizadas em vácuo, a utilização de tensões mais elevadas acarretam no aumento da corrente que atravessa o dispositivo, acelerando a degradação do mesmo. No entanto, embora prejudicial para o dispositivo, o aparecimento desta emissão bem caracterizada foi essencial para alcançar o balanço entre as emissões dos compostos da blenda. Como a busca por dispositivos com emissão branca não pode estar associada aos defeitos que estas estruturas podem apresentar, era necessário encontrar outra forma de alcançar a emissão branca, porém desta vez, utilizando tensões menores, de forma a evitar a degradação dos mesmos. Além disso, como a degradação não é um processo reversível, ao menos para este caso, era necessário buscar um terceiro material para complementar a emissão verde da blenda PFO:P3OT, quando em baixas tensões.

Complementando a caracterização elétrica do dispositivo mais promissor que confeccionamos, na Fig. 47 apresentamos a curva $J \times V$ do dispositivo da blenda PFO:P3OT (5%), de 0 a 14 V, com área ativa de $3,5 \text{ mm}^2$, e *turn on* em torno de 7 V (1 mA/cm^2) e com emissão branca em 13 V (5 mA/cm^2).

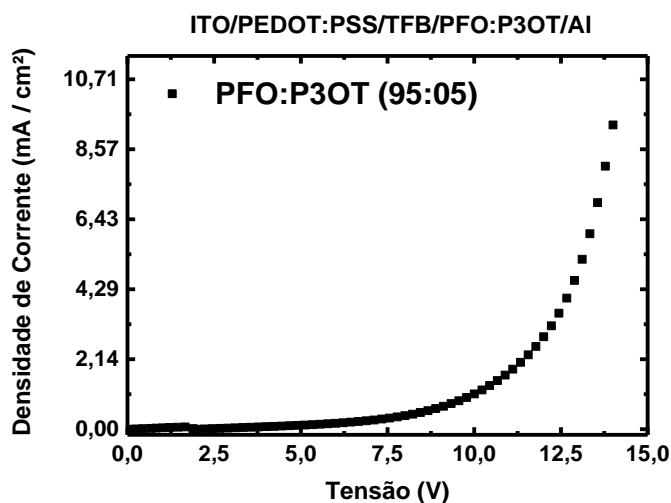


Fig. 47. Curva $J \times V$ (0 a 14 V) para o dispositivo com camada ativa PFO:P3OT 5%.

4. 1. 5 Caracterização Óptica da Blenda PFO:CdSe(ZnS):P3OT

Dentre as inúmeras estruturas que poderiam ser utilizadas como emissor intermediário, nós optamos por trabalhar com uma cuja emissão é bem caracterizada, não muito larga, e ainda, que não degrada e não corre o risco de apresentar deslocamentos para maiores ou menores energias. Assim, optamos por trabalhar com pontos quânticos (QDs) de CdSe recobertos com uma casca de ZnS. Tais estruturas apresentam absorção e emissão baseada no tamanho dos QDs, parâmetro este que pode ser controlado no processo de confecção das estruturas. Para nossas aplicações em especial utilizamos QDs com diâmetro nominal de 5 nm, e dispersão média de 1,9 %, os quais são caracterizados pelos picos de absorção em 530 nm e emissão em 560 nm.

Desta forma, novas blendas foram preparadas, agora com a inserção dos QDs. As novas blendas mantêm como solvente o tolueno, e ainda, utilizam uma pequena concentração de QDs, a qual não deve impactar na estrutura morfológica dos filmes. Preparamos soluções de PFO:CdSe(ZnS):P3OT mantendo concentrações relativas de (92:03:05) e (94:02:04). A caracterização óptica (PL) das novas blendas ternárias, mantida a excitação em 375 nm, é apresentada na Fig. 48.

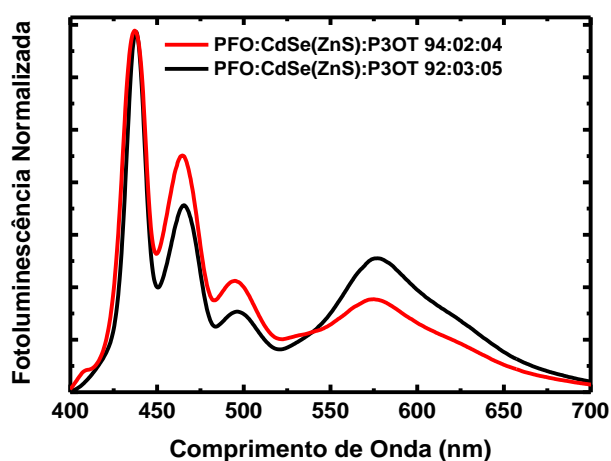


Fig. 48. Espectros de fotoluminescência das blendas de PFO:CdSe(ZnS):P3OT com concentrações (94:02:04) e (92:03:05).

Como visto anteriormente, estudar o comportamento da PL não implica em conseguirmos prever o comportamento da blenda quando sob excitação elétrica. Contudo, com base em tudo o que estudamos para a blenda PFO:P3OT, podemos

dizer, observando os espectros de PL da Fig. 48, que a emissão desta nova blenda ternária, com a inserção dos QDs, assemelha-se à emissão da blenda binária, dando um pequeno destaque, como esperado, para o aumento na emissão em torno de 560 nm, associada ao CdSe(ZnS).

4. 1. 6 Caracterização Elétrica da Blenda PFO: CdSe(ZnS):P3OT

Uma vez que os resultados de PL para as blendas ternárias apresentaram bom equilíbrio entre as emissões azul, verde e vermelho, preparamos dispositivos a partir destas blendas, visando alcançar a EL branca. Na Fig. 49 são apresentados os níveis de energia de cada um dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos. Em seguida, na Fig. 50 apresentamos os espectros de EL das duas blendas em função da tensão aplicada, juntamente com as coordenadas de emissão para alguns valores de tensão.

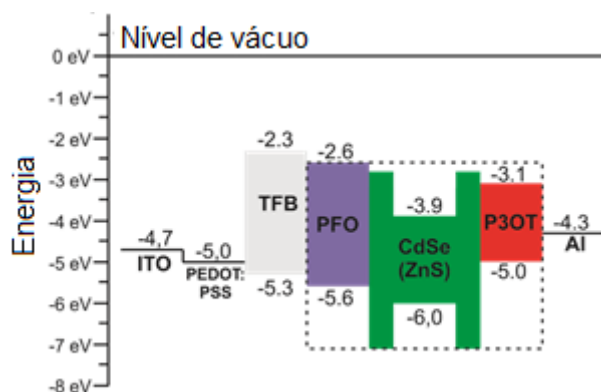


Fig. 49. Representação dos níveis de energia dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos emissores de luz (OLEDs) com camada ativa de PFO:CdSe(ZnS):P3OT.

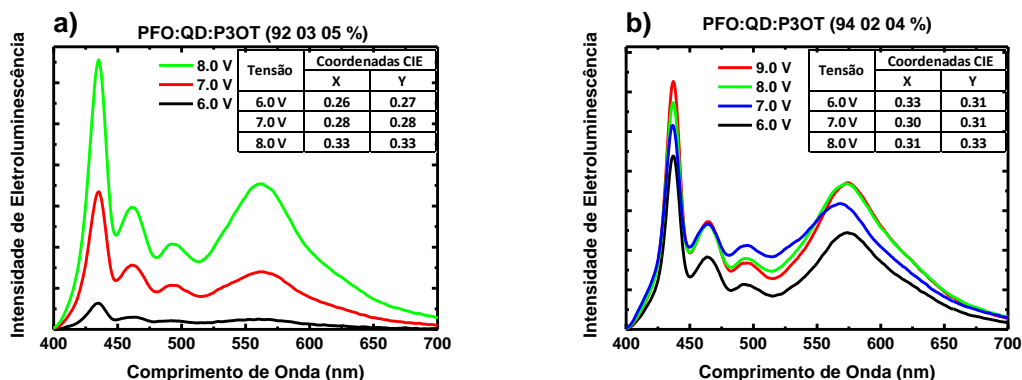


Fig. 50. Espectros de eletroluminescência e coordenadas CIE de emissão em função da tensão aplicada sobre os dispositivos de PFO: CdSe(ZnS):P3OT com concentração a) (92:03:05) e b) (94:02:04).

Na Fig. 51 são apresentadas as ELs de ambas as blends a 8 V, juntamente ao diagrama CIE com as respectivas coordenadas obtidas.

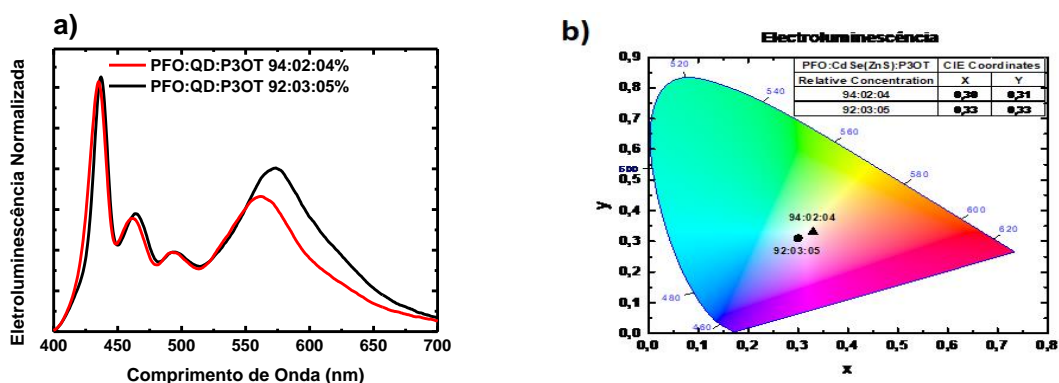


Fig. 51. a) espectros de eletroluminescência a 8 V e b) diagrama CIE de emissão dos dispositivos de PFO: CdSe(ZnS):P3OT com concentrações (92:03:05) e (94:02:04).

Apesar da pequena influência provocada pela adição dos QDs na PL da blenda, quando excitados eletricamente, essas estruturas apresentaram um comportamento ainda melhor do que o esperado. Além de provocar uma queda de uma ordem de grandeza na corrente de operação do dispositivo (Fig. 52), em relação aos dispositivos da blenda sem os QDs (Fig. 47), a emissão verde dos QDs, em adição à emissão do PFO e do P3OT (agregados e cadeias de menor conjugação), permitiu que fosse possível alcançar a emissão branca (0,33:0,33), ainda em baixas tensões, com a blenda de concentração 92:03:05.

Na Fig. 52 são apresentadas as curvas características $J \times V$ e Luminância $\times V$ para a blenda de PFO: CdSe(ZnS):P3OT (92:03:05), de 0 a 9 V, com *turn on* em torno de 7V (0,1 mA/cm²) e emissão branca em 8V (0,3 mA/cm²). Neste caso vemos correspondência entre o comportamento de ambas as curvas características, indicando o comportamento de um diodo.

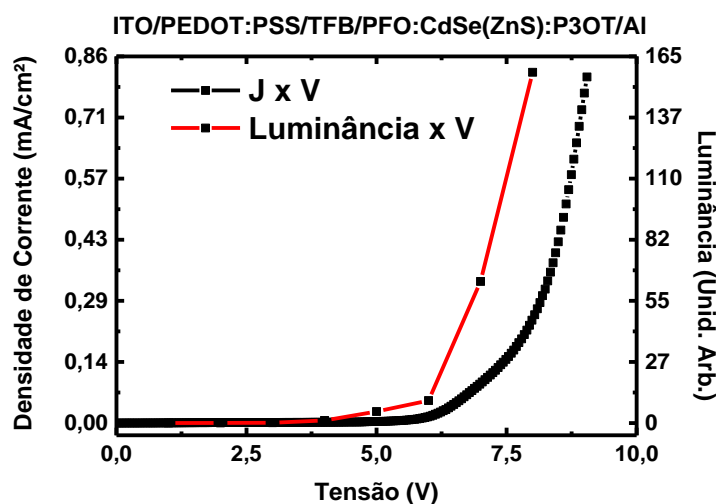


Fig. 52. Curva $J \times V$ e Luminância $\times V$ de 0 a 9 V para o dispositivo com camada ativa PFO: CdSe(ZnS):P3OT (92:03:05).

Neste caso, os QDs atuam, assim como a fase beta do PFO, como armadilhas radiativas para os portadores, forçando uma maior recombinação através destas estruturas. Analisando um pouco mais atentamente os espectros de EL da Fig. 50, é possível perceber que ambas as blendas apresentam uma emissão bem equilibrada nas regiões do azul, verde e vermelho. Apesar de não chegar no branco ideal, a blenda (94:02:04) também merece destaque, pois apresenta uma emissão esbranquiçada para todos os valores de tensão aplicados.

Desta forma, a utilização dos QDs mostrou-se de extrema importância para a confecção de dispositivos com emissão branca, e ainda, fez com que estes dispositivos operassem em baixas potências, influenciando diretamente no aumento da estabilidade destas estruturas.

Por fim, de forma a tentar exemplificar didaticamente os processos de migração dos portadores na camada ativa dos dispositivos confeccionados a partir das blendas ternárias, apresentamos a Fig. 53, na qual são esquematizados os níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais que compõe a blenda. Cada bloco apresentado

representa o nível de energia de um material/ conjunto de moléculas, sendo que em violeta temos o PFO na fase amorfa, em azul o PFO na fase beta, em verde os QDs e moléculas de P3OT de pequena conjugação e, em vermelho, os agregados de P3OT.

Apesar de considerarmos a aplicação de um campo elétrico sobre a blenda, não são apresentadas distorções nos níveis de energia dos materiais para facilitar a visualização e esquematização das estruturas. O aumento na tensão aplicada leva a um aumento no número de portadores injetados na blenda (em grande maioria na fase amorfa do PFO), aumentando também a mobilidade dos portadores para se moverem entre os diferentes níveis de energia dos materiais, regulando o papel do PFO na fase beta como armadilha radiativa em certas regiões da blenda. No caso do PFO, vale destacar que a emissão desta estrutura ocorre quase que unicamente através da fase beta (blocos azuis), e não através da fase amorfa (blocos roxos), caracterizando uma luminescência em maiores comprimentos de onda.

Na Fig. 53 os elétrons são representados pelas esferas pretas, enquanto que as esferas brancas representam os buracos. Além disso, as esferas tracejadas fazem a representação da posição inicial dos portadores antes de migrarem através dos materiais, com estas migrações representadas pelas flechas. Finalmente, as linhas tracejadas entre os níveis HOMO e LUMO indicam a ocorrência do processo de recombinação dos portadores.

Esta figura (Fig. 53) esquematiza como pode ocorrer a distribuição dos portadores ao longo da blenda, tentando mostrar como devem ocorrer os processos de migração das cargas, originalmente injetadas no PFO amorfo (roxo), para os materiais de menores energias, como as cadeias do PFO na fase beta, os QDs e P3OT, através das quais a recombinação e emissão de luz ocorre. Além disso, a figura busca representar a possibilidade da formação das regiões de mínimo local na blenda, nas quais os portadores podem ficar energeticamente confinados em regiões de energia intermediária, como, por exemplo, as cadeias de P3OT de pequena conjugação.

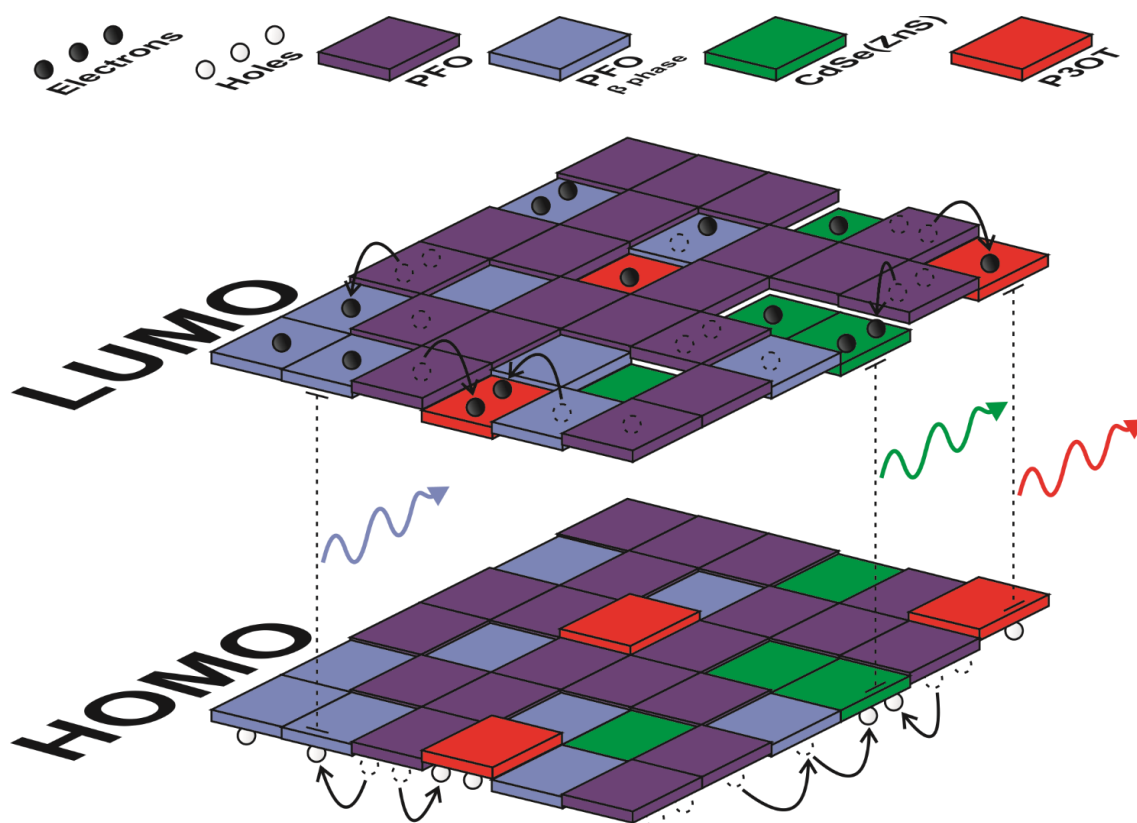


Fig. 53. Representação esquemática dos portadores de carga (elétrons em preto e buracos em branco) e dos processos de migração de carga nos níveis HOMO e LUMO na camada ativa de um dispositivo formada pela blenda de PFO: CdSe(ZnS): P3OT.

4. 1. 7 Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e Elétrica das Blendas PFO:P3OT e PFO: CdSe(ZnS): P3OT

Nesta seção estudamos em maiores detalhes como se dão as emissões das blendas PFO:P3OT e PFO: CdSe(ZnS): P3OT quando excitadas óptica e eletricamente. No caso do PFO:P3OT alcançamos a emissão branca para a PL ao utilizar baixas concentrações relativas de P3OT nas blendas, em torno de 3 a 5 %. Este fato de conseguirmos obter a emissão branca através da PL das blendas de PFO:P3OT nos levou então à confecção de alguns dispositivos, com o intuito de obter a emissão branca através da estimulação elétrica (EL). Entretanto, apesar dos bons resultados da PL, as blendas de PFO:P3OT não foram capazes de alcançar a emissão branca na EL, sem que as mesmas degradassem, e uma tensão muito elevada fosse utilizada.

Estudando em detalhes os resultados obtidos, percebemos que para alcançar a emissão branca, era necessário aumentar a emissão na região do verde. De forma a sanar este problema, incorporamos às blendas de PFO:P3OT uma pequena quantidade de QDs de CdSe(ZnS), com emissão em torno de 560 nm. Após dosar a quantidade relativa dos materiais para a confecção de uma blenda ternária, observamos uma boa distribuição espectral nos espectros de PL para as blendas de 92:03:05 e 94:02:04, com as quais foram produzidos novos dispositivos. As blendas ternárias preparadas com as referidas concentrações, além de funcionarem com uma menor potência (tensão intermediária, em torno de 8 V, e 0,3 mA/cm²), apresentaram emissão esbranquiçada, no caso da blenda 94:02:04, e emissão branca (0,33:0,33) no caso da blenda 92:03:05.

Os resultados obtidos mostram-se muito promissores para a utilização de soluções para confecção de dispositivos eletroluminescentes em grandes áreas e largas escalas, utilizando processos de baixo custo, além de possibilitar ainda a fabricação de dispositivos flexíveis.

Por fim, este trabalho buscou explicar um pouco melhor os processos de migração dos portadores na blenda, bem como determinar o papel das diferentes fases do PFO nestes fenômenos. A figura esquemática utilizada para exemplificar a camada ativa da blenda tem como objetivo elucidar sobre a formação dos mínimos locais e globais, além de retratar como deve se dar a distribuição das cadeias de PFO nas fases amorfa e beta no filme.

Os estudos referentes a esta parte foram publicados no ano de 2018, na *Synth. Met.* (RENZI et al., 2018).

4.2 A BLENDA PDHF:LaPPS 40:Ir(MDQ)₂(ACAC)

Antes de apresentar os estudos das blendas de PDHF:LaPPS40:Ir(MDQ)₂(acac), mostraremos os resultados de testes envolvendo diferentes compostos (PFO, PDHF, L40 e L66), a fim de determinar quais destes melhor se adequam aos nossos interesses.

4.2.1 Caracterização Óptica Inicial dos Compostos PDHF, PFO, L40 e L66

A partir dos bons resultados obtidos com as blendas de PFO:P3OT, realizamos uma busca por outros materiais que pudessem, quando associados, apresentar emissão branca. Inicialmente a ideia do trabalho seria utilizar os compostos LaPPS 40 (L40) para a região do verde, e LaPPS 66 (L66) para o vermelho. A priori o trabalho envolvendo estes materiais deveria seguir as mesmas ideias de caracterização óptica básica, e posteriormente, a incorporação destes materiais junto a um emissor azul, de modo a alcançar a emissão branca desejada.

Além da caracterização dos compostos fornecidos pelo LaPPS, era necessário escolhermos uma estrutura com emissão azul. Tendo em vista a dificuldade de encontrar polímeros que apresentem emissão em tal região, nosso trabalho limitou-se a duas estruturas de polifluoreno, o PDHF (di-hexil-fluoreno) e o PFO (di-octil-fluoreno). Apesar de diferirem unicamente nos dois pares de carbono ligados à espinha dorsal de fluoreno, as duas estruturas apresentam algumas características bem distintas uma da outra, como será discutido durante suas caracterizações.

Na Fig. 54 apresentamos os espectros normalizados de absorção e fotoluminescência dos quatro compostos mencionados (PFO, PDHF, L40 e L66). Todos os espectros são apresentados na mesma faixa de comprimento de onda, de forma a facilitar a sobreposição dos mesmos, auxiliando na visualização de possíveis casos de transferência de energia.

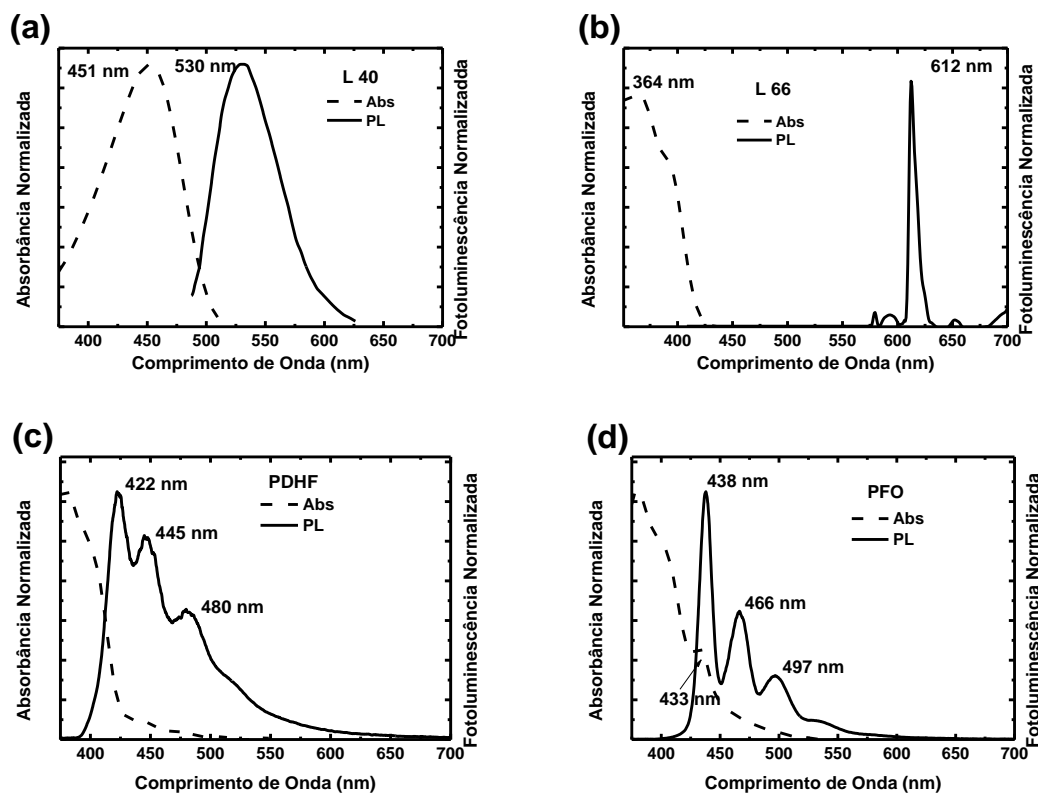


Fig. 54. Espectros normalizados de absorção e fotoluminescência dos compostos (a) L40, (b) L66, (c) PDHF e (d) PFO.

Ao analisarmos os resultados obtidos para AO e PL dos quatro compostos, podemos destacar alguns pontos de maior interesse. Primeiramente, ao empregar tudo que foi discutido no trabalho sobre o PFO:P3OT, com os estudos de absorção e emissão do PFO em diferentes solventes, podemos constatar que o PDHF depositado a partir de soluções de tolueno não apresenta formação de uma fase beta, como ocorre com o PFO. A grosso modo, podemos dizer que neste caso a diferença entre o PDHF e o PFO é a conformação adotada por suas cadeias quando depositados a partir de soluções em tolueno. Enquanto o PFO exibe formação da fase beta, que funciona como armadilha radiativa de menor energia, o PDHF apresenta-se em uma fase completamente amorfa, com emissão em maiores energias, a qual deve, caso siga os padrões observados para o PFO, transferir energia com maior eficiência para os outros compostos, quando em blends.

Ainda em relação ao exposto nos espectros da Fig. 54, quando olhamos para a sobreposição espectral de absorção de um e de emissão de outro dos compostos, podemos constatar que ocorre uma sobreposição significativa somente nos casos do PFO:L40 e PDHF:L40, o que caracteriza a possibilidade de transferência de energia

entre os compostos. Já no caso do L66, apesar de não observarmos a sobreposição dos espectros, nem com o PFO nem com o PDHF, temos como ponto positivo que o composto absorve na mesma região do PDHF e do PFO, permitindo que ambas as estruturas (o fluoreno e o L66) sejam excitadas ao mesmo tempo com a utilização de um laser em 375 nm.

Com base nestes resultados preparamos blendas, em tolueno, de PDHF:L40, PDHF:L66, PFO:L40 e PFO:L66, variando a concentração relativa dos materiais de (99:01) até (90:10). As proporções escolhidas para a confecção das blendas teve como base os resultados obtidos no estudo do PFO:P3OT, onde vimos que a utilização de altas concentrações de aceitador provocam uma transferência de energia muito acentuada, extinguindo a emissão azul. Na Fig. 55 apresentamos espectros de PL (λ_{exc} 375 nm) obtidos para as diferentes blendas confeccionadas.

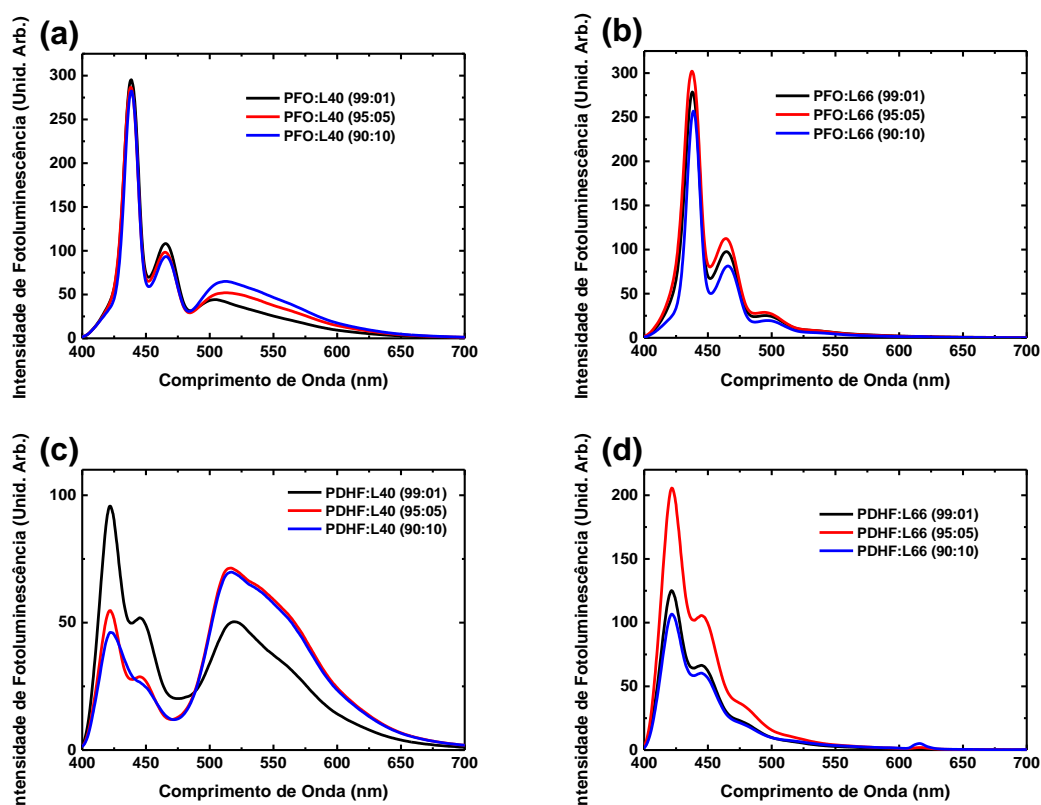


Fig. 55. Espectros de fotoluminescência das blendas (a) PFO:L40, (b) PFO:L66, (c) PDHF:L40, (d) PDHF:L66, com concentrações (99:01), (95:05) e (90:10).

Diante das discussões acerca das fases do PFO e da estabilidade estrutural do PDHF frente ao uso de distintos solventes, vemos novamente o impacto das diferentes fases dos polifluorenos na transferência de energia. Enquanto o PFO na sua fase beta

apresenta uma emissão bem mais pronunciada do que o L40 (Fig. 55a), o PDHF nas mesmas circunstâncias (Fig. 55c) apresenta uma queda acentuada em sua emissão, levando a um maior equilíbrio entre as emissões verde e azul. Os resultados das blendas com L40 mostram-se promissores para a utilização deste composto como emissor verde.

Já com relação ao L66, vemos que independentemente do emissor azul utilizado, temos uma resposta muito fraca no vermelho. Testes envolvendo maiores concentrações de L66 foram realizados, porém mesmo com proporções 30:70 entre o PFO/PDHF e o L66, ainda temos emissões insignificantes por parte do L66. Desta forma, a utilização deste material em questão teve que ser repensada, visto a necessidade de se trabalhar com grandes quantidades/ altas concentrações do mesmo, e os baixos rendimentos apresentados.

Com base nos resultados apresentados decidimos então que seria interessante manter nosso emissor verde (L40) e trocar o emissor vermelho (L66). De toda forma, além da necessidade de determinar os compostos com emissão verde e vermelha, ainda é necessário definir o material com emissão azul. Apesar do PDHF apresentar uma eficiência quântica de emissão (*Photoluminescence Quantum Yield* - PLQY) inferior à do PFO (IBNAOUF, 2015; NISHIKITANI et al., 2018), o ponto de interesse na utilização do PDHF é que este composto, diferentemente do PFO, não forma diferentes fases (amorfa e cristalina), conforme a utilização de solventes com diferentes volatilidades, como clorofórmio e tolueno (ARIU et al., 2003). Para evitar eventuais problemas relacionados à morfologia das blendas em relação à formação dos clusters de fase beta, e ainda, visando utilizar menores quantidades de material aceitador frente ao doador, optamos por trabalhar com o PDHF.

Frente a tudo isso, mesmo antes de optarmos por trabalhar com o PDHF em definitivo, realizamos testes com outras concentrações das blendas de PFO:L40, utilizando desta vez concentrações muito maiores de L40. Nestes casos, vimos que mesmo para proporções (70:30) e (50:50) não obtemos um bom balanço entre as emissões. Pelo contrário, além de diminuirmos a emissão da blenda, sempre temos um privilégio da emissão azul frente à verde.

Na Fig. 56 é retratado um estudo da intensidade integrada de emissão do PDHF e do L40 em função das concentrações do material aceitador na blenda PDHF:L40

(Fig. 56a), e da emissão total da blenda em função da concentração do material aceitador (Fig. 56b).

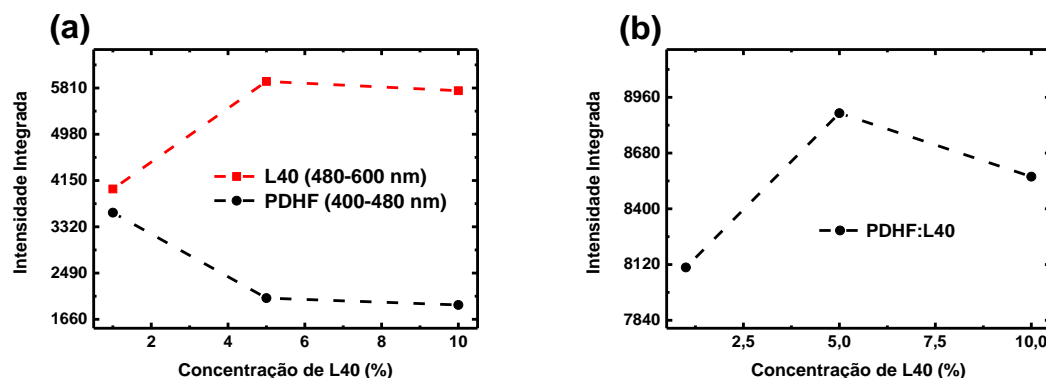


Fig. 56. Intensidade integrada de emissão (a) dos materiais PDHF e L40 na blenda e (b) da emissão total da blenda, em função da concentração do material aceitador presente.

Ao analisar os resultados obtidos para os materiais separados (Fig. 56a) e para a blenda como um todo (Fig. 56b) notamos que existe um máximo da emissão para concentrações em torno de 5 % de L40. Como desejamos obter um balanço entre as emissões no azul e no verde, vimos que é ideal que a quantidade de L40 seja pequena, de modo a dosar a transferência de energia e a emissão tanto no azul quanto no verde.

Uma vez estimada a relação entre as quantidades de PDHF e L40 em blendas para se obter uma emissão equilibrada, nossa atenção volta-se agora para a escolha de um material com emissão vermelha. Quando falamos sobre emissões de alta eficiência (PLQY) quase sempre nos deparamos com pequenas moléculas (ALLEN, 2010). As pequenas moléculas, apesar de atrativas segundo sua eficiência de emissão, são estruturas que necessitam de uma deposição diferenciada, frente às soluções processadas de polímeros. Comumente se observa na literatura que filmes de pequenas moléculas são depositados sobre os substratos através das técnicas de evaporação (GAO et al., 2017; ZHAO; ZHANG; XING, 2018), ou então esquentando-as até atingirem seu ponto de derretimento (*melting point*), para posterior deposição sobre o substrato (RAHMANUDIN et al., 2018). Tudo isso ocorre porque tais estruturas, via de regra, não são propícias para utilização em deposições tipo *casting*¹²

¹² *Casting* é um método de deposição por gotejamento. Neste caso são depositadas gotas da solução sobre um substrato, e o mesmo é deixado para secagem.

ou *spin coating*¹³, a partir de soluções. Neste caso, como temos uma matriz muito bem estabelecida, temos a vantagem de poder trabalhar com estas pequenas moléculas em solução, fazendo sua dispersão em meio às cadeias do PDHF, permitindo assim a formação de filmes estáveis. O material com emissão na região do vermelho escolhido para trabalho foi o Ir(MDQ)₂(acac). Sua caracterização é apresentada na seção seguinte.

4. 2. 2 Caracterização Óptica do Ir(MDQ)₂(acac) e as blendas formadas com PDHF e L40

4. 2. 2. 1 Absorção óptica e fotoluminescência

Na Fig. 57 são apresentados os espectros de AO e PL dos três compostos adotados para a confecção de blendas ternárias, visando a emissão branca. A excitação do PDHF e do Ir(MDQ)₂(acac) foram realizadas em 375 nm, e a do L40 em 458 nm.

O PDHF apresenta absorção com máximo em torno de 390 nm, e picos de emissão de fotoluminescência em 422, 445 e 480 nm, como bem relatado na literatura (NAJECHALSKI et al., 2001; STÉPHAN; TRAN-VAN; CHEVROT, 2002; LI; MENG, 2007). Segundo exposto por Rodrigues et al., (RODRIGUES et al., 2012), o L40 apresenta dois picos de absorção, em torno de 317 e 445 nm, com um pico de emissão bem caracterizado em 532 nm. Por fim o Ir(MDQ)₂(acac), com absorção larga, caracterizada por um pico mais intenso próximo a 390 nm, e ombros de menor intensidade em torno de 430 e 530 nm. Assim como sua absorção, a emissão do Ir(MDQ)₂(acac) apresenta-se bem larga, com um pico bem caracterizado em torno de 615 nm, e um ombro em 670 nm, estendendo-se até o início do infravermelho (DUAN; SUN; CHENG, 2003; PERUMAL; LÜSSEM; LEO, 2012).

¹³ O método de deposição *spin coating* assemelha-se muito ao *casting*, porém neste caso, após realizada a deposição da solução, coloca-se o substrato para girar, durante um tempo determinado, sob uma velocidade de rotação definida, caracterizando uma deposição por centrifugação.

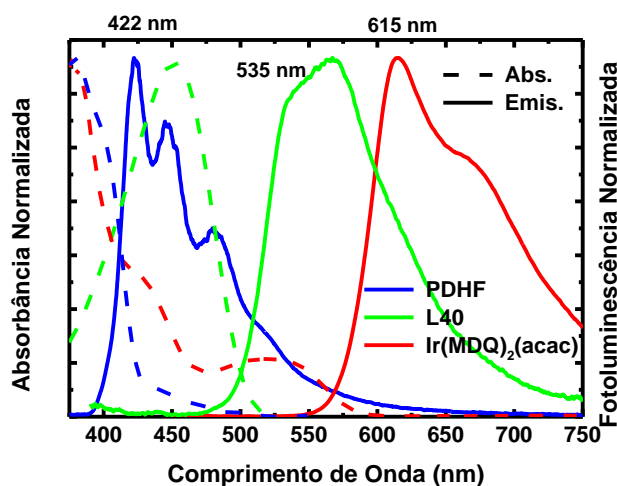


Fig. 57. Espectros de-absorção (tracejado) e fotoluminescência (linha cheia) do PDHF (azul), L40 (verde) e Ir(MDQ)₂(acac) (vermelho), depositados a partir de soluções em tolueno. Para o PDHF e Ir(MDQ)₂(acac) foi utilizada excitação em 375 nm, e para o L40, 458 nm.

Neste caso podemos perceber uma nítida sobreposição da emissão do PDHF com as absorções tanto do L40 quanto do Ir(MDQ)₂(acac). Tal fato, como já discutimos anteriormente, caracteriza a possibilidade de transferência de energia entre os materiais, como já observado para o caso das blendas binárias de PDHF:L40, mostradas na Fig. 55c.

Para auxiliar na compreensão dos mecanismos de transferência de energia entre cada par de material, bem como para determinar a existência ou não de transferência de energia ou de carga entre o L40 e o Ir(MDQ)₂(acac), confeccionamos novas blendas binárias de PDHF:L40, PDHF:Ir(MDQ)₂(acac), L40:Ir(MDQ)₂(acac) utilizando concentrações relativas de (98:02), (95:05), (92:08) e (85:15). No caso das blendas de L40:Ir(MDQ)₂(acac) foram preparadas ainda duas concentrações diferenciadas: de (05:95) e (10:90), de forma a estudar o comportamento das mesmas quando alternadas as quantidades de material predominante. Neste último caso em especial, os filmes formados exibiram qualidade muito inferior ao demais, visto que não tínhamos uma matriz polimérica que fizesse a alocação das pequenas moléculas do Ir(MDQ)₂(acac). Os resultados das PL das blendas citadas são apresentados na Fig. 58.

As blendas contendo PDHF foram excitadas em 375 nm, enquanto que as blendas de L40 e Ir(MDQ)₂(acac) foram excitadas em 375 (visando a absorção direta do Ir) e em 457 nm (privilegiando a absorção do L40).

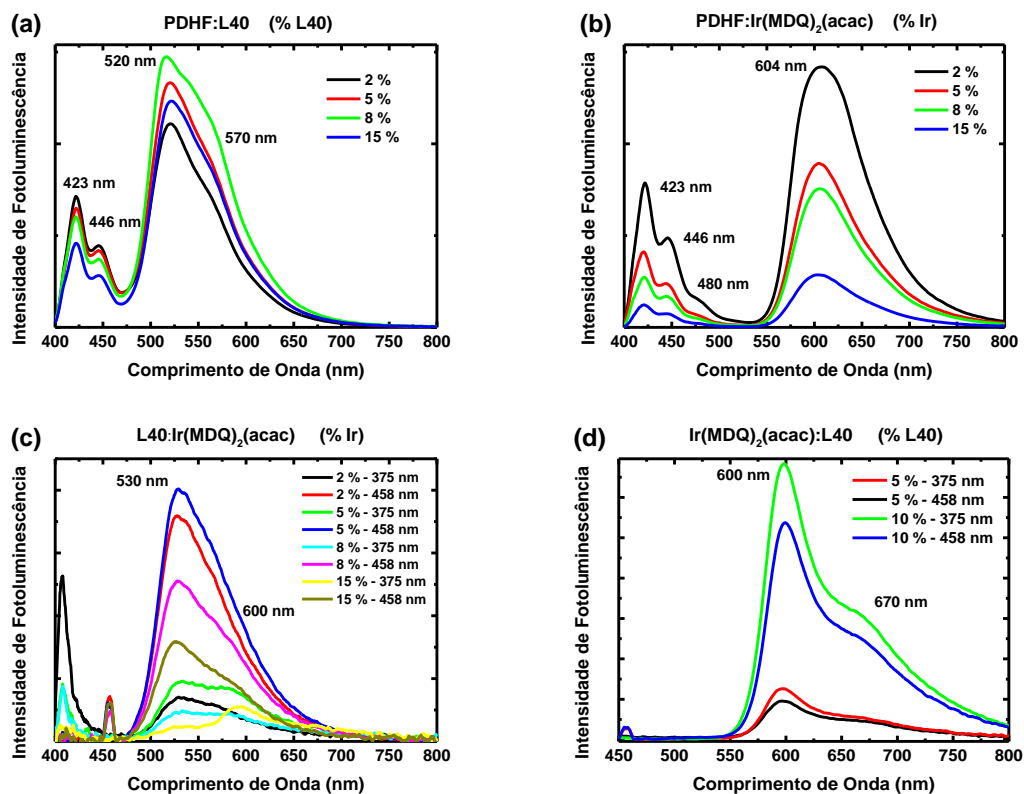


Fig. 58. Espectros de fotoluminescência das blendas binárias de (a) PDHF:L40, (b) PDHF:Ir(MDQ)₂(acac), (c) e (d) L40:Ir(MDQ)₂(acac), com diferentes concentrações relativas dos materiais.

Primeiramente, dando destaque para os resultados da Fig. 58a, temos a blenda de PDHF:L40 em concentrações parecidas com as analisadas anteriormente (Fig. 55c). Os resultados apresentados mostram-se coerentes com tudo o que foi discutido previamente, mostrando que as blendas com 15 % de L40 apresentam emissão muito inferior à das blendas em outras concentrações, tanto na região do azul, quanto no verde. Em baixas concentrações (2 %), chegamos a uma situação em que a emissão total da blenda mostra-se intensa, porém, temos a emissão verde mais pronunciada do que a azul. Apesar desta emissão mais pronunciada na região do verde, os resultados são positivos, porque faz-se necessário uma emissão mais intensa na região do verde, frente às emissões no azul e vermelho, quando desejamos obter a emissão branca.

Analisando as blendas de PDHF:Ir(MDQ)₂(acac), a partir da excitação em 375 nm (Fig. 58b), é possível observar que a emissão em 600 nm (emissão do Ir(MDQ)₂(acac)) diminui com o aumento da concentração do composto de Ir. Assim, a transferência de energia do PDHF para o Ir(MDQ)₂(acac) deve estar prevalecendo

sobre a emissão do composto de Ir devido à absorção direta por ele. Para entender melhor esta relação entre a transferência de energia do PDHF para o Ir(MDQ)₂(acac), mais adiante serão apresentados os resultados dos tempos de decaimento de emissão das blendas nestas mesmas concentrações relativas apresentadas na Fig. 58b, sendo possível quantificar a eficiência desta transferência.

Considerando ambos os resultados discutidos até agora para as blendas de PDHF:L40 e PDHF:Ir(MDQ)₂(acac), temos fortes indícios de que podemos alcançar o equilíbrio entre as emissões dos três materiais em uma blenda ternária, resultando na emissão branca. Contudo, antes de trabalhar com a confecção destas blendas, temos que analisar o comportamento de emissão das blendas envolvendo os materiais de menor energia, o L40 e o Ir(MDQ)₂(acac).

Na Fig. 58d o fato da blenda com 10 % de L40 (90 % Ir(MDQ)₂(acac)) emitir muito mais na região de emissão do composto de Ir (600 nm) do que a amostra com 5 % de L40, tanto para a excitação em 375 nm, quanto para a excitação em 457 nm, mostra que a emissão pelo composto de Ir se dá mais através da transferência de energia do L40 para o Ir(MDQ)₂(acac) do que pela excitação óptica direta do composto de Ir, como já tínhamos observado anteriormente. Tal fato evidencia-se ainda pela ausência de uma emissão na região do verde, característica do L40.

Por fim, vamos analisar as blendas de L40: Ir(MDQ)₂(acac), com maior quantidade de L40 (Fig. 58c). Para a amostra com 2 % do composto de Ir a emissão devido à excitação em 375 nm (direta no composto de Ir) é pequena, mas quando a excitação é feita em 458 nm (sobre o L40), a emissão total da blenda passa a ser grande, inclusive com uma contribuição razoável em 600 nm, região na qual a emissão do L40 é pequena, indicando a emissão também do complexo de Ir, embora exista predominância da emissão em 530 nm.

Para a blenda com 5% do composto de Ir as emissões para as duas excitações são máximas. A emissão para a excitação em 458 nm é máxima, com um pico largo em torno de 530 nm, mas apresentando também uma contribuição para maiores comprimentos de onda, indicando transferência de energia parcial do L40 para o composto de Ir. Para a excitação em 375 nm a emissão, embora seja bem menor, ainda apresenta contribuições semelhantes do L40 e do complexo de Ir.

Para concentrações maiores do que 5 % do complexo de Ir a emissão total diminui, embora a contribuição da emissão do complexo de Ir passe a ficar mais evidente, principalmente para a excitação em 375 nm.

Por fim, outro detalhe que chama atenção nos espectros obtidos para a blenda de PDHF:L40 é um pequeno deslocamento para o azul, constatado na emissão do L40. Observando a emissão dos filmes de L40 (Fig. 57) e da blenda de L40 com PDHF (Fig. 58a), podemos perceber que na presença do PDHF, ocorre um *blueshift* da emissão do L40. Para facilitar a visualização destes resultados, são apresentadas na Fig. 59, as emissões normalizadas do L40 sozinho, e nas blends com PFO e PDHF.

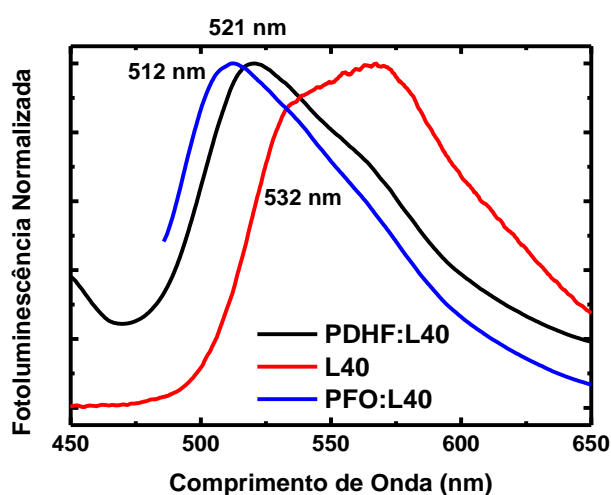


Fig. 59. Comparação das emissões normalizadas do L40 puro e das blends PDHF:L40 e PFO:L40.

Ao optarmos por trabalhar com o PDHF frente ao PFO, uma das nossas preocupações era evitar a formação de diferentes fases na matriz doadora, garantindo um filme mais homogêneo e que possivelmente não intervisse na emissão dos outros compostos utilizados. Contudo, ao observamos os espectros de emissão apresentados na Fig. 59 vemos que mesmo sem a formação das diferentes fases na estrutura do PDHF, ainda podemos constatar um pequeno *blueshift* da emissão, porém neste caso, menos pronunciado do que ao utilizarmos o PFO.

Estes efeitos de deslocamento da emissão podem ser explicados com base na separação das cadeias de L40, quando inseridas nas matrizes doadoras (PFO, PDHF). No caso das blends PFO:L40, o deslocamento observado na emissão pode ser explicado da mesma maneira como foi feito para as blends PFO:P3OT. A

formação dos aglomerados (*clusters*) contendo PFO na fase beta e L40 provoca uma maior separação (separação energética) das cadeias de L40, permitindo que a emissão do composto ocorra por cadeias de menor conjugação antes que haja a transferência de energia para cadeias mais longas, fazendo assim com que ocorram emissões de maior energia.

Pautado nos resultados obtidos nos estudos anteriores e em outros testes realizados com blendas poliméricas, acreditamos que este deslocamento da emissão do L40 na presença do PDHF também está relacionado às condições morfológicas das amostras. Contudo, para explicar melhor essas questões faz-se necessário um estudo mais específico, o qual pode ser visto como uma possibilidade de continuidade deste trabalho.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, na Fig. 60 apresentamos as emissões do $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ puro, e em blendas com o PDHF e L40, de forma a comparar eventuais mudanças no comportamento de emissão, assim como no L40.

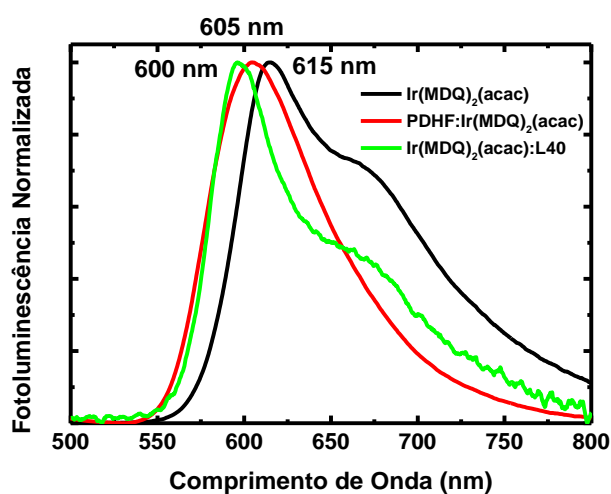


Fig. 60. Comparação das emissões normalizadas dos filmes de $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ puro e das blendas com L40 e PDHF.

Novamente observamos aqui um comportamento diferenciado entre as emissões do $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ sozinho e em blendas que envolvem os polímeros PDHF e L40. Este ponto em questão corrobora com o que foi apresentado para as blendas de PDHF:L40. A explicação para eventuais deslocamentos exige um estudo mais específico, pautado na morfologia dos filmes, o que abre frente para um novo trabalho, com objetivos diferentes desta tese.

Uma vez determinadas algumas relações básicas entre os compostos, antes de preparar as blendas ternárias, vamos estudar sistematicamente os tempos de decaimento destes compostos e de suas blendas, bem como a PLQY obtida para filmes depositados sob as mesmas condições da camada ativa dos dispositivos que pretendemos confeccionar.

4. 2. 2. 2 Determinando a PLQY do PDHF, L40 e Ir(MDQ)₂(acac) e das blendas binárias

No caso dos dispositivos eletroluminescentes, a eficiência é medida em termos da EQE (Eficiência Quântica Externa), a qual relaciona a quantidade de portadores injetados no dispositivo, com a quantidade de fótons efetivamente¹⁴ emitidos pelo mesmo. Contudo, como não possuímos condições para realizar tal medida, optamos por trabalhar com a PLQY (do inglês – *Photoluminescence Quantum Yield*), a qual também associa a eficiência de emissão do material, porém neste caso, em função da quantidade de fótons absorvidos.

Na Tab. 7 são apresentados os valores obtidos para a PLQY dos materiais sozinhos, e das blendas binárias já caracterizadas até agora. No caso do PDHF, temos a PLQY obtida com o laser em 375 nm, enquanto que para o L40, utilizamos excitação em 458 nm. As faixas de emissão consideradas nos cálculos da PLQY são dispostas junto aos materiais. No caso do Ir(MDQ)₂(acac) sozinho, temos um grande problema. Assim como discutido no transcórre do trabalho, filmes desta pequena molécula mal se depositam sobre o substrato, dificultando a caracterização do mesmo.

O valor de PLQY que utilizamos para o Ir(MDQ)₂(acac) é o reportado na literatura por Tang et al. (TANG; LIU; CHEN, 2004), em torno de 23 %. Embora seja um valor próximo à eficiência do PDHF, tal valor deve ser analisado com cautela, pois como mostra Fernandes em seu trabalho (FERNANDES, 2018), existem diversos fatores que influenciam a PLQY, como a citar neste caso em especial, a espessura do filme. Desta forma, o ideal seria trabalhar com um filme de espessura próxima ao que utilizamos na camada ativa dos nossos dispositivos. Assim, com exceção dos

¹⁴ Falamos em efetivamente emitidos pois deve ser considerado também que alguns fótons emitidos pela camada ativa podem acabar não saindo do dispositivo, seja devido à auto absorção, ou então às reflexões internas.

resultados do composto de Ir, todos os valores de PLQY apresentados foram obtidos para filmes de espessura em torno de 80 nm.

Tab. 7. Valores de PLQY obtidos para os filmes de PDHF, L40 e Ir(MDQ)₂(acac) e das blendas binárias destes materiais.

Filme / Blenda	Faixa de Análise	Concentração e valor de PLQY (%)				
		Puro	2 %	5 %	8 %	15 %
PDHF	390 – 600 nm	26,0	-	-	-	-
L40	465 – 650 nm	1,0	-	-	-	-
Ir(MDQ)₂(acac)	550 – 800 nm	23,0 (TANG ; LIU; CHEN, 2004)	-	-	-	-
PDHF:L40	390 – 650 nm	-	41,2	42,0	44,4	33,0
PDHF:Ir(MDQ)₂(acac)	390 – 800 nm	-	5,9	5,2	4,0	5,0
L40: Ir(MDQ)₂(acac)	465 – 800 nm	-	0,5	0,7	0,7	1,5

Os resultados da PLQY para as blendas de PDHF:L40 são bem condizentes com o estudo que havíamos apresentado anteriormente. Em torno de 5-8 % temos um máximo do valor, o qual diminui com o aumento da concentração. O que nos surpreende neste caso são os valores obtidos para os filmes de L40 e para as blendas de PDHF:Ir(MDQ)₂(acac). Apesar do Ir(MDQ)₂(acac) apresentar valores de PLQY próximos ao do PDHF, segundo o exposto na literatura, quando incluído em blendas com o PDHF, apresenta valores de PLQY muito aquém do esperado. Uma possível explicação para estes resultados pode estar associada ao fato do material possuir propriedades fosforescentes (TANG; LIU; CHEN, 2004; LI; MENG, 2007; PERUMAL; LÜSSEM; LEO, 2012; LIANG et al., 2016), o que neste caso pode afetar os resultados de resposta da PLQY.

4. 2. 2. 3 As medidas de tempo de decaimento de emissão do PDHF, L40 e Ir(MDQ)₂(acac) e das blendas binárias

Visando uma melhor compreensão acerca dos processos de transferência de energia entre as blendas binárias, são apresentados nas Tab. 8, Tab. 9 e Tab. 10 os decaimentos e contribuições para o decaimento total (%) dos materiais puros PDHF, L40 e Ir(MDQ)₂(acac), respectivamente, em filmes.

Tab. 8. Tempos de decaimento e respectivas contribuições do PDHF.
PDHF

Pico de detecção (nm)	τ_1 (ns) e (% contribuição)	τ_2 (ns) e (% contribuição)	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)
423	0,348 ± 0,016 (8 %)	0,067 ± 0,001 (92 %)	0,0714
446	0,588 ± 0,024 (15 %)	0,067 ± 0,001 (85 %)	0,0772

Tab. 9. Tempos de decaimento e respectivas contribuições do LaPPS 40.
LaPPS 40

Pico de detecção (nm)	τ_1 (ns) e (% contribuição)	τ_2 (ns) e (% contribuição)	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)
535	0,311 ± 0,004 (32 %)	0,092 ± 0,001 (68 %)	0,119
580	0,422 ± 0,007 (29 %)	0,100 ± 0,001 (71 %)	0,129
600	0,525 ± 0,011 (27 %)	0,115 ± 0,002 (73 %)	0,145

Tab. 10. Tempos de decaimento e respectivas contribuições do Ir(MDQ)₂(acac).
Ir(MDQ)₂(acac)

Pico de detecção (nm)	τ_1 (ns) e (% contribuição)	τ_2 (ns) e (% contribuição)	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)
600	90,2 ± 1,1 (92 %)	23,4 ± 1,6 (8 %)	73,2
670	110,5 ± 7,3 (96 %)	22,3 ± 15,0 (4 %)	95,2

Para o escopo de nossos estudos, o tempo de decaimento dos compostos não representa muito, quando analisado isoladamente. Assim como foi apresentado anteriormente, a comparação dos tempos de decaimentos dos materiais pode servir para indicar, por exemplo, a formação de cadeias isoladas dentro das blendas

trabalhadas. Outra informação importante que se pode obter do estudo destes tempos de decaimento é a eficiência de transferência de energia em blendas com materiais do tipo doador: aceitador. Através da comparação dos tempos de decaimento do material doador sozinho (τ_D), e na presença do aceitador (τ_{DA}), determina-se a eficiência da transferência de energia que é dada por:

$$1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$$

Desta forma, apresentamos nas tabelas Tab. 11, Tab. 12 e Tab. 13 os tempos de decaimentos do pico principal das blendas binárias de PDHF:L40, PDHF: Ir(MDQ)₂(acac) e L40: Ir(MDQ)₂(acac), respectivamente. Estas blendas foram preparadas com o intuito de estudar e entender melhor a eficiência dos processos de transferência de energia existentes em cada conjunto de materiais. Para realizar os cálculos da transferência de energia foram utilizados os resultados de tempo médio, obtido em função da média ponderada das amplitudes (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). Vale destacar que a obtenção do valor de $\tau_{\text{médio}}$ exige não só os valores de τ , como apresentado, mas também das amplitudes dos decaimentos, as quais não constam nas tabelas. Optamos por não apresentar tais valores para não sobrecarregar as tabelas.

Tab. 11. Tempos de decaimento da componente em 423 nm, das blenda de PDHF:L40 com diferentes concentrações de L40.

Blenda PDHF: L40 Detecção 423 nm	τ_1 (ns) e (% Contribuição)	τ_2 (ns) e (% Contribuição)	$\tau_{\text{médio}}$ (ns)	% transferência de energia
L40 %				
0 %	0,348 ± 0,016 (8 %)	0,067 ± 0,001 (92 %)	0,0714	
2 %	0,212 ± 0,008 (6 %)	0,039 ± 0,000 (94 %)	0,0435	39
5 %	0,167 ± 0,006 (9 %)	0,040 ± 0,000 (91 %)	0,0413	42
8 %	0,136 ± 0,005 (9 %)	0,035 ± 0,000 (91 %)	0,0380	47
15 %	0,084 ± 0,001 (20 %)	0,029 ± 0,000 (80 %)	0,0338	53

Tab. 12. Tempos de decaimento da componente em 423 nm, das blenda de PDHF: Ir(MDQ)₂(acac) com diferentes concentrações de Ir(MDQ)₂(acac).

Blenda PDHF: Ir(MDQ) ₂ (acac) Detecção 423 nm	τ_1 (ns) e (%) Contribuição	τ_2 (ns) e (%) Contribuição	τ médio (ns)	% transferência de energia
Ir(MDQ)₂(acac) %				
0 %	0,348 ± 0,016 (8 %)	0,067 ± 0,001 (92 %)	0,0714	
2 %	0,320 ± 0,054 (1 %)	0,025 ± 0,000 (99 %)	0,0256	64
5 %	0,123 ± 0,015 (1 %)	0,021 ± 0,000 (99 %)	0,0209	71
8 %	0,493 ± 0,487 (1 %)	0,017 ± 0,000 (99 %)	0,0169	76
15 %	-	0,015 ± 0,000 (100 %)	0,0147	79

Tab. 13. Tempos de decaimento da componente em 535 nm, das blenda de L40: Ir(MDQ)₂(acac) com diferentes concentrações de Ir(MDQ)₂(acac).

Blenda L40: Ir(MDQ) ₂ (acac) Detecção 535 nm	τ_1 (ns) e (%) Contribuição	τ_2 (ns) e (%) Contribuição	τ médio (ns)	% transferência de energia
Ir(MDQ)₂(acac) %				
0 %	0,311 ± 0,004 (32 %)	0,092 ± 0,001 (68 %)	0,1189	
2 %	0,092 ± 0,002 (25 %)	0,031 ± 0,000 (75 %)	0,0368	69
5 %	0,105 ± 0,003 (20 %)	0,028 ± 0,000 (80 %)	0,0325	73
8 %	0,115 ± 0,005 (18 %)	0,026 ± 0,001 (84 %)	0,0294	75
15 %	0,121 ± 0,004 (16 %)	0,023 ± 0,000 (84 %)	0,0259	78

Ao analisarmos a transferência de energia das blendas binárias através dos tempos de decaimento, obtemos dados que corroboram com o que foi visto na Fig. 58, onde observamos a transferência de energia entre os compostos através dos espectros de PL. Os valores obtidos demonstram coerência entre o aumento da transferência de energia entre os compostos em função do aumento na quantidade do material aceitador.

4. 2. 2. 4 Caracterização óptica e elétrica das blendas PDHF:LaPPS 40: Ir(MDQ)₂(acac)

Após analisar as características básicas dos materiais que escolhemos para trabalhar, bem como as propriedades de cada par destes materiais (blendas binárias), preparamos as blendas ternárias e realizamos as caracterizações óptica e elétrica.

As blendas ternárias foram preparadas inicialmente levando em conta as proporções entre PDHF e L40, dosando a transferência de energia entre os compostos. Posteriormente, ajustamos a quantidade de $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$. Esta decisão se pautou nos resultados obtidos para as blendas contendo o composto de Ir, como apresentado na Fig. 58b, onde blendas de PDHF: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ apresentaram emissões muito intensas da componente vermelha, mesmo em baixas concentrações de Ir (2 %).

Com base em tudo o que foi discutido, preparamos blendas ternárias de PDHF:L40: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ com três concentrações distintas, sendo elas: (98,0 : 1,4 : 0,6), (98,5 : 1,0 : 0,5) e (99,0 : 0,7 : 0,3). Os espectros de PL das referidas blendas são apresentados na Fig. 61 a seguir.

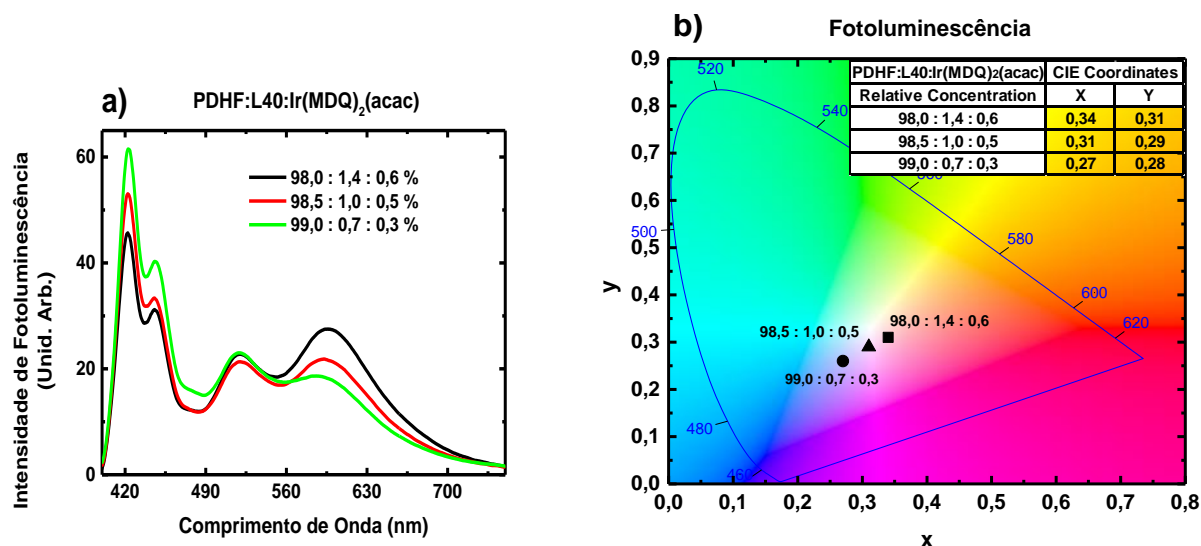


Fig. 61. a) espectros de fotoluminescência para as blendas de PDHF:L40: $\text{Ir}(\text{MDQ})_2(\text{acac})$ em diferentes concentrações, com excitação em 375 nm e b) diagrama CIE de emissão das blendas em diferentes concentrações.

Observando os espectros de emissão das blendas ternárias, podemos dizer que nos três casos temos uma emissão bem equilibrada das três cores básicas (azul, verde e vermelho). Este equilíbrio entre as emissões das blendas reflete-se nas coordenadas de cor de emissão alcançadas pelas mesmas. Com exceção da blenda (99,0: 0,7: 0,3), cuja emissão apresenta-se mais azulada, as outras duas concentrações alcançaram emissões bem próximas ao branco ideal (0,33:0,33), podendo ser caracterizadas como esbranquiçadas.

Com base nos estudos anteriores envolvendo as blendas de PFO:P3OT, sabemos que podem ocorrer divergências entre as emissões de PL e EL. Desta forma, confeccionamos dispositivos a partir das três blendas ternárias preparadas, de forma a analisar como se dão os processos de migração de carga nas estruturas dos materiais na blanda. Na Fig. 62 são apresentados os níveis de energia HOMO e LUMO do dispositivo confeccionado a partir das blendas de PDHF:L40:Ir(MDQ)₂(acac).

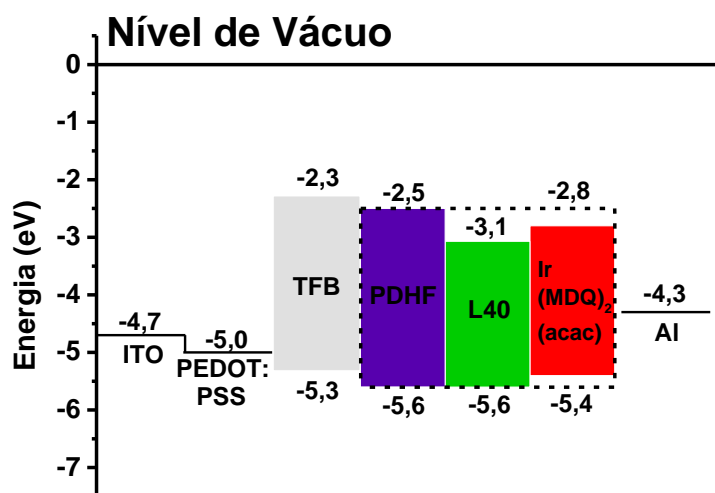


Fig. 62. Representação dos níveis de energia dos materiais utilizados na confecção dos dispositivos emissores de luz (OLEDs) com camada ativa de PDHF:L40:Ir(MDQ)₂(acac). Os níveis HOMO e LUMO apresentados referem-se aos valores apresentados na literatura para o PDHF (STÉPHAN; TRAN-VAN; CHEVROT, 2002; CHEN et al., 2006), L40 (RODRIGUES et al., 2012), e Ir(MDQ)₂(acac) (HE et al., 2010).

Analisando os valores dos níveis de energia dos materiais da blanda é possível perceber que quase não há diferença entre o HOMO dos materiais, o que neste caso indica uma maior facilidade para a migração dos buracos através dos diferentes materiais. Já para o caso do LUMO, apesar de existir uma pequena diferença entre os níveis dos materiais, estas ainda são bem menores do que a barreira de injeção do Al para o PDHF, componente majoritário da blanda. Neste caso, a implementação de uma camada injetora de elétrons como o LiF ou Ca seria suficiente para diminuir este degrau de injeção, melhorando as condições de operação dos dispositivos.

Na Fig. 63 apresentamos os espectros de eletroluminescência dos dispositivos confeccionados a partir de cada uma das três diferentes concentrações das blendas ternárias de PDHF:L40:Ir(MDQ)₂(acac). Além disso, para facilitar, são apresentadas

junto aos espectros, tabelas das coordenadas de cor de emissão (x:y) do diagrama CIE, em função da tensão aplicada sobre cada dispositivo.

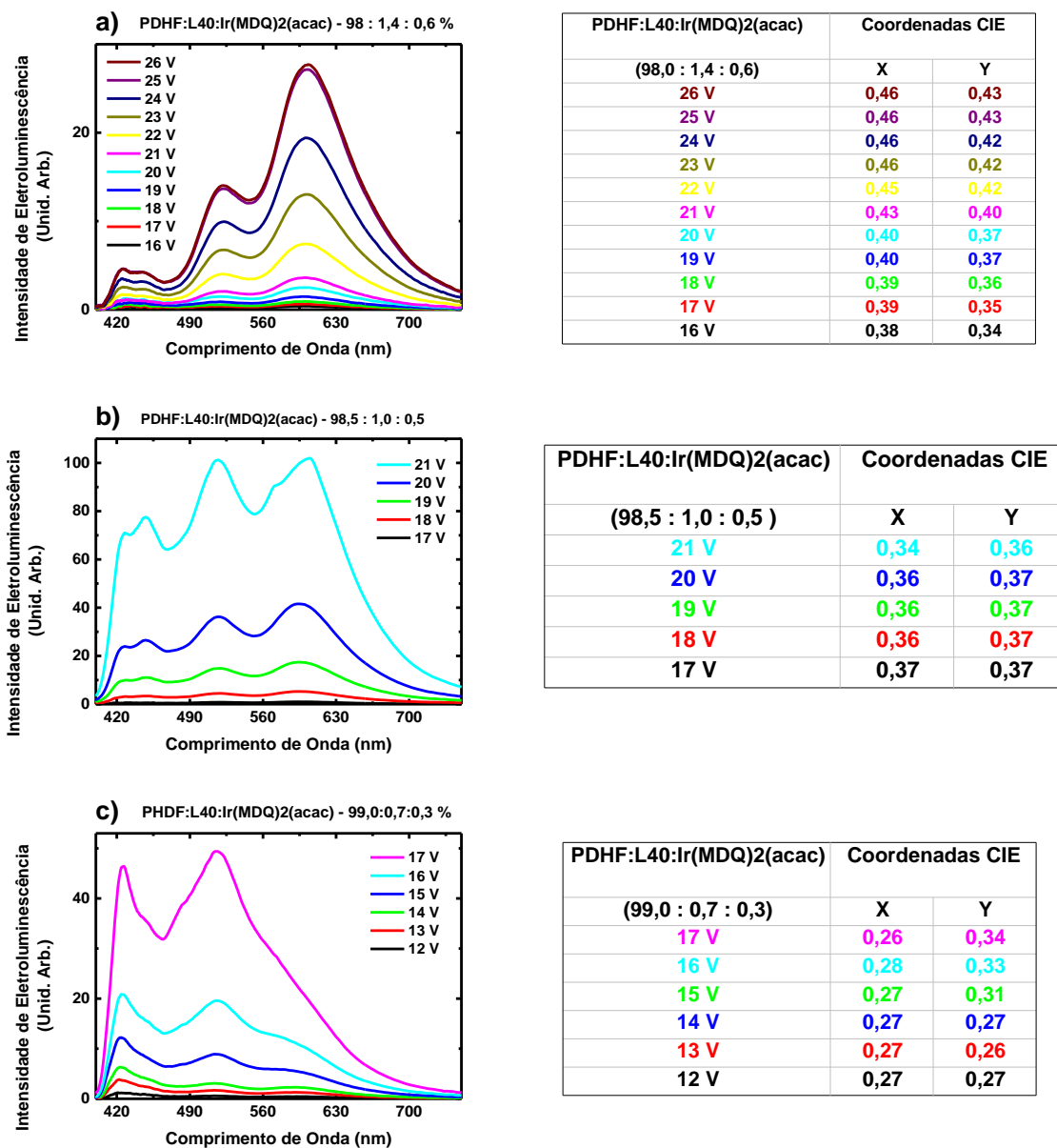


Fig. 63. Espectros de eletroluminescência e tabela com as coordenadas de emissão CIE dos dispositivos de PDHF:L40:Ir(MDQ)2(acac) em função da tensão aplicada, para as concentrações a) (98,0 : 1,4 : 0,6), b) (98,5 : 1,0 : 0,5) e c) (99,0 : 0,7 : 0,3).

Analisando os espectros de EL apresentados temos um grande contraste entre as emissões das blendas em diferentes concentrações relativas. No caso do PDHF, pequenas alterações na concentração deste material na blenda provocaram mudanças significativas na emissão total do dispositivo, independentemente da tensão aplicada. Ao compararmos o caso a) e c), temos uma mudança muito bem

caracterizada da emissão azul, em função de um aumento de 1,0 % na concentração deste material na blenda. Quando tratamos destes dois casos em especial, devemos destacar que a quantidade dos materiais que emitem em menor energia foi diminuída pela metade, isto é, temos uma concentração muito menor de cadeias de menor energia para as quais os portadores podem migrar, permitindo a maior emissão através do PDHF.

Em relação às coordenadas de emissão no diagrama CIE, temos que as blendas das Fig. 63a e Fig. 63c apresentam emissões muito deslocadas para o vermelho e azul, respectivamente, ficando, em geral, longe do branco. No caso da blenda de concentração intermediária Fig. 63b, no entanto temos, apesar da alta tensão utilizada, um bom balanço das emissões, alcançando uma emissão mais forte em relação às demais, e ainda, próxima ao branco ideal (0,33:0,33). Apesar de trabalharmos com tensões mais elevadas, o dispositivo opera ainda com uma potência relativamente baixa, como pode ser visto ao analisar a curva IxV do dispositivo, apresentada na Fig. 64. A área ativa do dispositivo é de 3,5 mm².

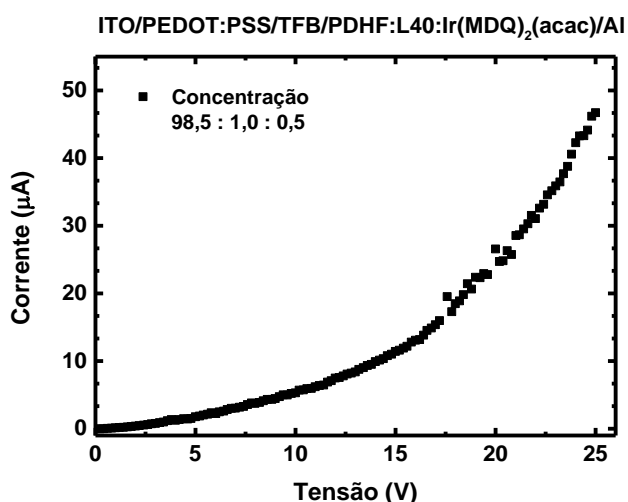


Fig. 64. Curva IxV do dispositivo da blenda PDHF:L40:Ir(MDQ)₂(acac) com concentração (98,5 : 1,0 : 0,5).

Pautado nestes resultados, podemos dizer que foi possível obter um dispositivo com emissão branca, operando em baixas potências. Neste caso, assim como foi discutido para os dispositivos de PFO:P3OT e PFO:CdSe(ZnS):P3OT, é possível melhorar o dispositivo simplesmente pela utilização de uma camada injetora de elétrons, diminuindo o degrau que existe entre o Al e o PDHF.

Por fim, para comparar os espectros de EL dos diferentes dispositivos, foram escolhidas tensões em torno de 18 e 20 V para apresentar um espectro normalizado de cada blenda. Os espectros são apresentados na Fig. 65.

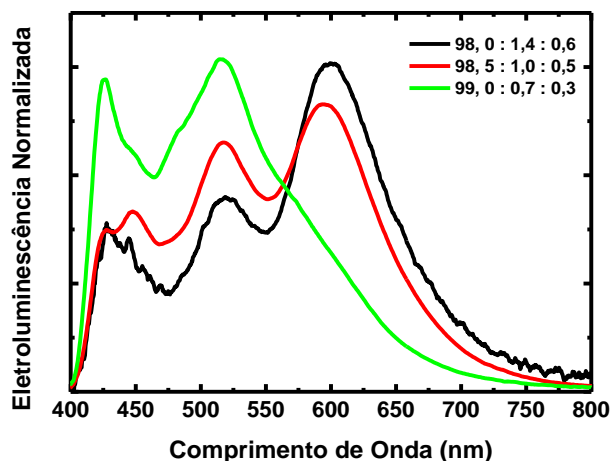


Fig. 65. Espectros normalizados de eletroluminescência das blendas ternárias de PDHF:La40:Ir(MDQ)₂(acac) em três distintas concentrações.

Quando comparamos as emissões, podemos dar destaque ao caso da blenda de 99 % de PDHF, em que há uma notável falta da componente vermelha, associada ao Ir(MDQ)₂(acac). No caso das blendas de 98,0 e 98,5 %, para baixas tensões, ambos os espectros se apresentam muito parecidos, com predominância da emissão na região do vermelho.

4. 2. 3 Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e Elétrica das Blendas PDHF:LaPPS 40: Ir(MDQ)₂(acac)

Primeiramente, foi possível alcançar o objetivo principal deste trabalho, com a confecção de uma blenda ternária com emissão branca, tanto na fotoluminescência, quanto na eletroluminescência. Os dispositivos que apresentaram emissão branca, apesar de operarem em altas tensões, apresentaram baixas correntes, resultando em uma baixa potência de operação. Além disso, os dispositivos foram confeccionados a partir de blendas dispersas em solução, o que viabiliza sua deposição em largas escalas e em grandes áreas. Melhorias na estrutura dos dispositivos podem ser

realizadas de forma a diminuir a tensão de operação dos mesmos, tornando-os ainda mais econômicos.

Outra vantagem de utilizarmos estas blendas ternárias é a possibilidade de alcançar a emissão branca utilizando baixas concentrações dos materiais que emitem em menores energia (L40 e Ir(MDQ)₂(acac)). Neste caso em específico, diminuir a quantidade do composto de Ir utilizado na confecção dos dispositivos impacta diretamente em questões de maior sustentabilidade. Além disso, caso seja possível substituir o PDHF por algum outro composto orgânico de fácil obtenção, teríamos uma diminuição ainda maior dos custos e dos impactos associados à confecção destes dispositivos.

Através dos estudos das propriedades ópticas dos materiais pudemos perceber que mesmo utilizando o PDHF frente ao PFO, ainda notamos um deslocamento na emissão do L40 utilizado nas blendas, em comparação com o L40 puro. Esses resultados nos chamam atenção uma vez que o PDHF não apresenta formação de fase beta, como ocorre com o PFO. Desta forma, para explicar o porquê do deslocamento nas blendas de PDHF:L40, seria necessário um trabalho mais sistemático sobre a morfologia dos filmes formados pelas blendas, ou seja, a realização de novos trabalhos que irão suceder esta tese.

Estudamos ainda as diferentes interações entre os materiais, caracterizando a possibilidade de transferência de energia ou de carga entre cada blenda binária de PDHF:L40, PDHF:Ir(MDQ)₂(acac) e L40:Ir(MDQ)₂(acac), estudando o comportamento de fotoluminescência e dos tempos de decaimento de emissão das blendas e dos materiais separadamente.

4.3 ESTUDO DO TFB POR MEIO DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Nas seções anteriores a ênfase dos trabalhos deu-se na busca por materiais e combinações destes para a confecção de dispositivos eletroluminescentes de interesse. Além dos compostos estudados, muito se encontra na literatura sobre a utilização de pequenas moléculas com alta eficiência quântica interna (IQE) (ADACHI et al., 2001; LIN et al., 2016), e até mesmo estruturas que apresentem fluorescência atrasada termicamente ativada (*termally activated delayed fluorescence* - TADF) (YOOK; JEON; LEE, 2016; LIN et al., 2016; MIWA et al., 2017). Contudo, mais do que estudar a camada ativa, conhece-se de longa data a importância do estudo e da utilização das camadas transportadoras e bloqueadoras de elétron e/ ou buracos, como TFB (KIM et al., 2005; LI et al., 2007; ZOU et al., 2017), ZnO (ZHAO et al., 2017; KAÇAR et al., 2017), TPD (SHIN et al., 2017), dentre outras.

O poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-dil)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butilfenil) difenilamina)], (TFB), um copolímero do PFO, aparece com grande destaque na literatura de dispositivos, sendo aplicado majoritariamente como camada transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons (PARK et al., 2007; AUER-BERGER et al., 2016). Apesar de apresentar boa luminescência, a utilização de finas camadas de TFB (5 nm) (PARK et al., 2007; AUER-BERGER et al., 2016), dependendo dos níveis de energia da camada ativa, permite explorar as características deste copolímero sem que sua emissão seja alcançada, melhorando a qualidade dos dispositivos confeccionados. Casos envolvendo proximidade dos níveis TFB/ camada ativa devem aparecer principalmente com a utilização de polifluorenos, onde eventuais contribuições da emissão do TFB surgem na mesma faixa espectral da camada ativa, não interferindo negativamente no funcionamento dos dispositivos (CORDEIRO, 2017; RENZI et al., 2018).

Nesta seção realizamos cálculos de DFT (em colaboração com o professor Marcello F. Costa – Física/UEL) para obter algumas propriedades moleculares e ópticas do TFB. Os resultados obtidos foram então comparados aos resultados experimentais para o TFB, e a qualidade dos cálculos teóricos foi avaliada a partir da comparação destes valores. Tomando por base os resultados os modos vibracionais experimentais (em colaboração com o professor Henrique Santana – Química/UEL) e

calculados (DFT), foi possível reconstruir, via Franck Condon (em colaboração com o professor Marco Aurélio T. da Silva – Física/UTFPR), a partir do parâmetro de Huang-Rhys, os espectros de fotoluminescência do TFB.

4. 3. 1 Medidas de Absorção, Fotoluminescência, Raman e Infravermelho do TFB e Resultados das Simulações Computacionais

Trabalhar com simulações computacionais requer um conhecimento prévio da estrutura da molécula/ material que será simulado. Desta forma, apresentamos na Fig. 66 a estrutura dos monômeros do TFB, e a geometria otimizada obtida a partir das simulações computacionais para um mero do copolímero, obtido nas simulações realizadas neste trabalho.

Ainda voltado à estrutura deste copolímero, segundo a literatura, e até mesmo como retratamos nas seções anteriores, a parte referente ao fluoreno pode se apresentar em diferentes conformações, levando a formação das fases amorfa ou cristalina (ARIU et al., 2003; PEREVEDENTSEV et al., 2015), segundo a utilização de diferentes processos e solventes na preparação de filmes deste material. Contudo, a inserção da cadeia 4,4'-(N-(4-sec-butilfenil)difenilamina faz com que esses padrões não sejam evidenciados no TFB, independente dos tratamentos utilizados (mudança de solvente, tratamento térmico, dentre outros). Embora não sofra alterações significativas em sua estrutura, referente à sua conjugação média, os filmes de TFB sofrem uma dada influência do solvente utilizado (KUKHTA et al., 2017; EL ALAMY et al., 2017), mostrando-se mais eficiente como camada transportadora/bloqueadora quando depositado a partir de solução de xileno (CORDEIRO, 2017).

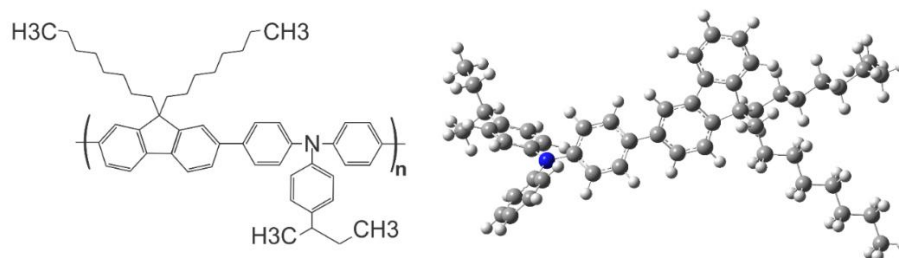


Fig. 66. Estrutura molecular plana (à esquerda) e estrutura geométrica otimizada (à direita) do TFB. Na estrutura geométrica representada as esferas brancas, cinza e azul representam os átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio, respectivamente.

Antes de trabalharmos com as caracterizações óptica e vibracional do composto, realizamos um estudo da otimização computacional que seria utilizada nas simulações do TFB. Na Tab. 14 são apresentadas as comparações dos resultados de HOMO e LUMO e *gap* obtidos para o TFB a partir das simulações envolvendo diferentes funcionais e bases, em função dos resultados encontrados na literatura (CHOULIS et al., 2005; HWANG et al., 2007; ZHU et al., 2014). Para as simulações com o DFT foram utilizadas diversas bases (pequenas e grandes), com e sem a adição de funções do tipo (p) e funções de polarização (+). Além disso, foram realizados também testes envolvendo correções de longo alcance, como sugere o trabalho de (Körzdörfer e Brédas, (2014).

Tab. 14. Comparação do HOMO, LUMO e *gap* do copolímero TFB, obtidos da literatura e através das simulações computacionais, a partir de diferentes bases e funcionais utilizados.

Método / Base	LUMO (eV)	HOMO (eV)	Gap (eV)
Literatura (CHOULIS et al., 2005; HWANG et al., 2007; ZHU et al., 2014)	- 1,90	- 5,30	3,40
b3lyp / 6-31g*	- 0,77	- 4,81	4,04
cam-b3lyp/6-31g*	- 0,62	- 5,90	5,29
cam-b3lyp/6-31gG(d,p)	- 0,62	- 5,92	5,29
lc-wpbe/6-31g+(d,p)	- 0,04	- 7,43	7,39
wb97xd/6-31g(d,p)	- 0,08	- 6,54	6,46

Com base nos resultados obtidos, observamos que o conjunto b3lyp / 6-31g* é o que mais se aproximou dos resultados experimentais apresentados na literatura, contrariando as sugestões de Körzdörfer e Breda (KÖRZDÖRFER; BRÉDAS, 2014), que propõem que a utilização das funções de correção, bem como o uso de bases maiores, levaria a melhores resultados. Esta ideia está de acordo com o senso comum, uma vez que a utilização de funções maiores deveriam propiciar um ajuste melhor, mais preciso. Contudo, como nossos dados demonstram, tal fato nem sempre é uma realidade, além de também demandar um custo computacional muito maior, impactando no tempo necessário para realizar as simulações.

Complementar aos valores de HOMO e LUMO obtidos nas simulações, são apresentados na Fig. 67 os resultados das simulações computacionais para as distribuições de superfície dos orbitais moleculares do HOMO e LUMO do TFB.

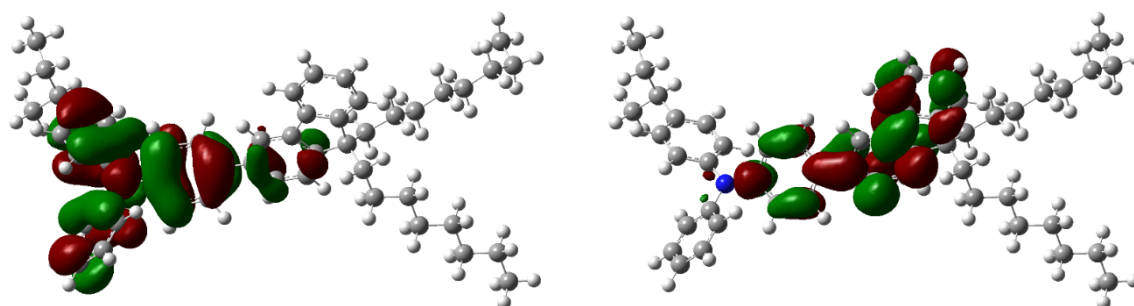


Fig. 67. Distribuição da superfície dos orbitais moleculares dos estados do TFB. À esquerda é apresentada a distribuição do HOMO, e à direita, a distribuição do LUMO.

Em relação à caracterização óptica do TFB, são apresentados na Fig. 68a os espectros de AO e PL de um filme de TFB (80 nm) depositado a partir de uma solução em tolueno, sobre um substrato de quartzo. Na Fig. 68b são apresentados os ajustes do espectro de PL utilizando quatro gaussianas, representadas pelo pontilhado em vermelho, e a resultante da soma destas gaussianas, pela linha em verde. Em relação à utilização de distintos solventes na preparação dos filmes de TFB, os testes realizados indicaram que os filmes depositados a partir de solução de xileno apresentam menores intensidades de emissão do que os filmes preparados a partir de soluções em clorofórmio ou tolueno. Como neste trabalho estamos estudando as propriedades de emissão do composto e, tendo em vista que a forma de linha não se altera com a mudança do solvente, todos os resultados apresentados são de filmes obtidos a partir de soluções em tolueno.

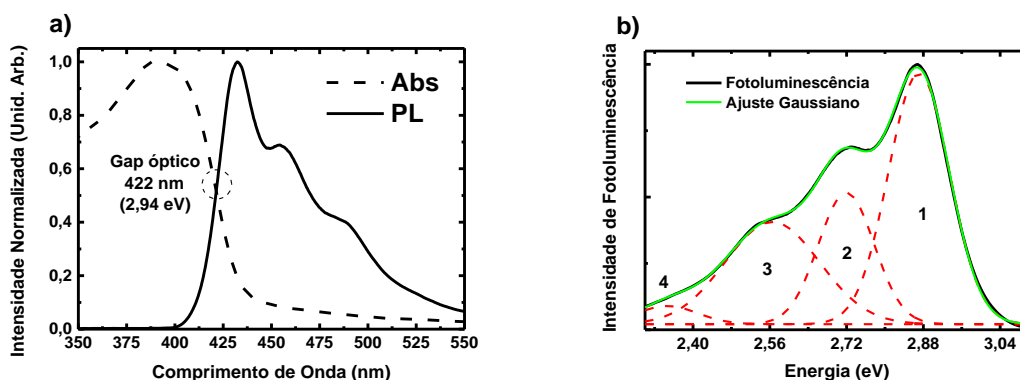


Fig. 68. (a) Espectros de absorção óptica e de fotoluminescência do TFB e (b) ajuste do espectro de fotoluminescência do TFB utilizando gaussianas.

A partir do cruzamento dos espectros de AO e PL da Fig. 68a é possível estimar o valor do gap óptico do TFB, com valor de 2,94 eV, como destacado na figura. Ao comparar tal resultado com aqueles apresentados na Tab. 14, vemos que o valor de gap apresenta uma discrepância de 16 % em relação aos resultados reportados na literatura, discrepância esta bem próxima à obtida utilizando o DFT (18 %).

Em relação aos ajustes gaussianos realizados na Fig. 68b, estes podem ser utilizados para determinar com maior precisão os níveis puramente eletrônico (0-0), e os níveis vibracionais (0-1 e 0-2) do material. A ideia é que este ajuste sirva como base para os ajustes que serão apresentados mais a frente, quando a PL do TFB é recriada a partir dos ajustes de Franck-Condon. As posições dos picos de emissão, bem como suas larguras de linha são apresentadas na Tab. 15.

Tab. 15. Parâmetros dos ajustes gaussianos utilizados no ajuste da fotoluminescência do TFB.

Pico	Posição (eV)	Posição (nm)	Largura de Linha (eV)
Gaussiana 1	2,87	432	0,15
Gaussiana 2	2,72	456	0,14
Gaussiana 3	2,56	484	0,23
Gaussiana 4	2,35	528	0,15

Quando comparamos a absorção e emissão do TFB com a do PFO, como mostrada nas seções anteriores, percebe-se uma semelhança muito grande entre os dois compostos, assim como apresentado na Fig. 69, ficando entre a emissão das duas fases do PFO (MONKMAN et al., 2008; YAO et al., 2013). A emissão do TFB é

larga e pouco definida, similar à emissão da fase amorfa do PFO. Além disso, como se trata de estruturas bem próximas, é possível associar a emissão em 528 nm (gaussiana 4) à emissão da fluorenona, devido à degradação do fluoreno na presença do oxigênio (GONG et al., 2003; GAAL; LIST; SCHERF, 2003).

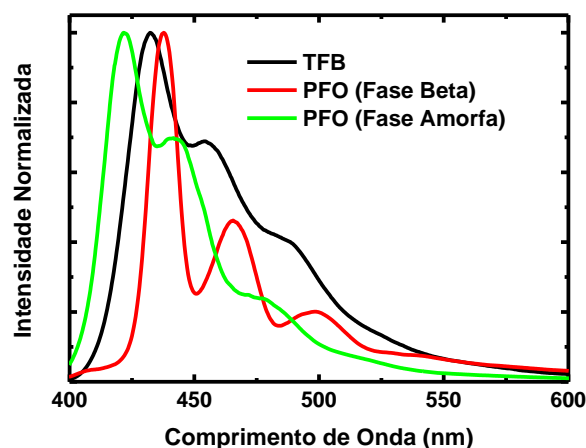


Fig. 69. Fotoluminescência dos filmes de TFB e PFO em fases amorfa e beta.

Após a avaliação óptica do composto, realizamos a caracterização vibracional do TFB utilizando as técnicas de Raman e Infravermelho (FT-IR). Os resultados obtidos da caracterização experimental, e os resultados obtidos nas simulações de DFT serão utilizados posteriormente para realizar a modelagem e reconstrução dos espectros de fotoluminescência do TFB, utilizando o modelo de Lin. Como o objetivo principal desta parte do trabalho é mostrar a viabilidade de utilizarmos as simulações computacionais na determinação das propriedades do material, iremos primeiramente comparar os resultados experimentais são comparados com os obtidos via DFT. Na Fig. 70 apresentamos os espectros de Raman e FT-IR com o intuito de facilitar a comparação dos resultados obtidos.

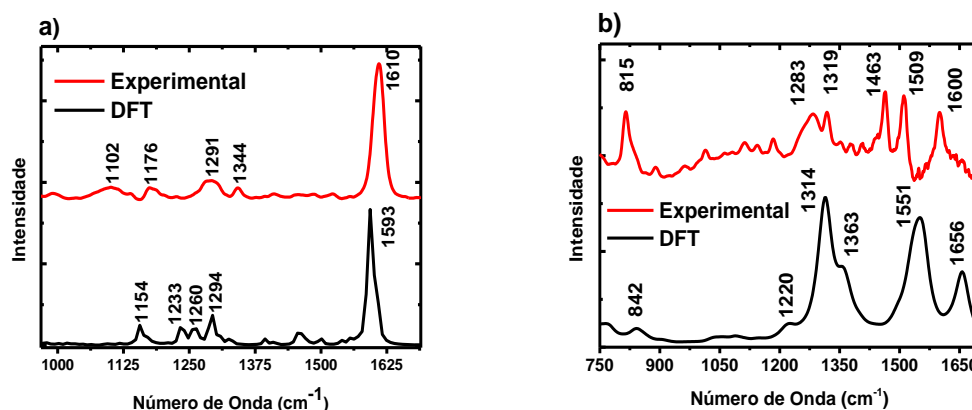


Fig. 70. Espectros de Raman (à esquerda) e Infravermelho (à direita) do TFB, obtidos experimentalmente e através das simulações de DFT.

Os espectros Raman, obtidos tanto experimentalmente quanto nas simulações, são consistentes com os resultados experimentais apresentados na literatura (KIM et al., 2004; XIA; FRIEND, 2006). As pequenas variações observadas entre os resultados experimental e de DFT podem ser explicadas em função de mudanças de conformação do TFB conforme sua deposição (SANCHO-GARCÍA et al., 2004; BITTNER; BURGHARDT; FRIEND, 2009; LING; LAGOWSKI, 2013). Além disso, estas torções e mudanças de conformação explicam, além do pequeno deslocamento dos picos, também o aparecimento das pequenas bandas em torno de 1500 cm^{-1} nas simulações de DFT, que podem ainda levar a mudanças nos níveis de energia obtidos (SANCHO-GARCÍA et al., 2004; BITTNER; BURGHARDT; FRIEND, 2009; LING; LAGOWSKI, 2013).

Ainda em relação aos espectros Raman, as bandas mais intensas, porém parcialmente resolvidas em 1611 e 1602 cm^{-1} , decorrentes da deconvolução do pico em 1610 cm^{-1} , são associadas ao estiramento dos anéis do fluoreno e fenileno, enquanto que entre 1250 e 1170 cm^{-1} e entre 1170 e 1110 cm^{-1} temos os modos de deformação C-H entre a cadeia principal e as cadeias laterais, respectivamente (ARIU; LIDZEY; BRADLEY, 2000; ARIU et al., 2003; TANTO et al., 2004). Além disso, Ariu et al. (ARIU; LIDZEY; BRADLEY, 2000) propõe que as frequências em 1344 e 1291 cm^{-1} estão associadas ao estiramento C-C entre os anéis fenileno.

Em relação aos resultados obtidos para o FT-IR, os principais picos característicos das moléculas de trifetilamina podem ser observados para o estiramento do anel C=C em 1600 , 1509 e 1463 cm^{-1} e deformação C-H em 1319 e 1177 cm^{-1} . Além disso, o estiramento CN da amina terciária e a deformação C-H fora

do plano dos anéis benzênicos 1,4-dissubstituídos são mostradas claramente em 1283 e 815 cm^{-1} , respectivamente (COLTHUP; DALY, 1975).

A fim de facilitar a comparação dos resultados obtidos, bem como para evidenciar as atribuições preliminares dadas aos modos vibracionais obtidos no Raman e no IV, tanto experimental quanto nas simulações, é apresentada a Tab. 16.

Tab. 16. Principais frequências de vibração Raman e IV obtidas experimentalmente e através das simulações de DFT para o TFB.

DFT	Bandas Raman (cm^{-1})	Atribuição Preliminar	DFT	Bandas FT-IR (cm^{-1})	Atribuição Preliminar
1154	1102	Torção C-H das cadeias laterais	842	815	Ferormação C-H para for a do plano das cadeias distribuídas nas posições 1,4 do anel benzeno
1233	1176	Torção C-H da cadeia principal	1220	1283	Estiramento CN da amina terciária
1260	1291	Estiramento C-C entre os anéis fenileno	1314	1319	Torção C-H
1294	1344		1363	1463	Estiramento C=C dos anéis
1593	1610	Estiramento do anel fluoreno e fenileno	1551	1509	
			1656	1600	

A comparação entre os resultados experimental e DFT mostra que a discrepância entre as posições dos picos de vibração para o Raman não ultrapassa 5 %, como pode ser visto na Tab. 16. Em relação aos resultados do IV, a maior discrepância observada ocorre entre as ligações duplas entre Carbonos, ficando abaixo de 7 % de diferença, também em relação às posições dos picos vibracionais em energia. Tais resultados demonstram que as simulações computacionais utilizadas apresentam grande concordância com os valores obtidos experimentalmente, mostrando a viabilidade de se utilizar tais resultados quando na ausência dos experimentais.

4.3.2 Reconstrução da Fotoluminescência Utilizando Franck-Condon

Com base nos resultados obtidos experimentalmente e através das simulações computacionais, foram utilizados os ajustes de Franck-Condon para reconstruir os espectros de PL do TFB. Os resultados destas reconstruções são apresentados na Fig. 71. As simulações foram realizadas utilizando os modos vibracionais do TFB, obtidos experimentalmente: 815, 1176, 1463 e 1610 cm^{-1} , e obtidos via DFT: 842, 1233, 1363 e 1593 cm^{-1} . Ambas as simulações (para os modos vibracionais experimentais e calculados) foram realizadas à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio (82 K), visando analisar as contribuições vibracionais em cada caso.

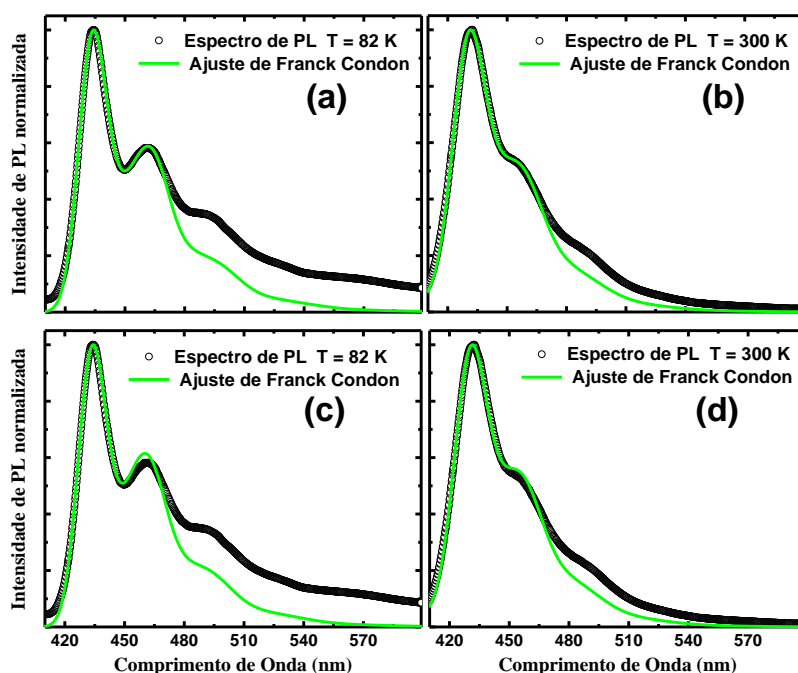


Fig. 71. Espectro de fotoluminescência experimental (preto) e ajuste de Franck-Condon (verde) à 82 e 300 K. Os ajustes de Franck-Condon foram realizados utilizando os modos vibracionais obtidos experimentalmente (a) e (b), e obtidos através das simulações computacionais de DFT (c) e (d).

Os ajustes foram realizados utilizando o modelo de Lin (LIN, 1966; LIN, 1968; BRAILSFORD; CHANG, 1970; LIN, 1971; LIN, 1973; LIN, 1989; YU et al., 1994; YU et al., 1996; CHANG et al., 2000; MARLETTA; GUIMARÃES; FARIA, 2002; SILVA et al., 2010), o qual calcula a forma de linha da fotoluminescência através da regra de ouro de Fermi, contendo o acoplamento entre os estados moleculares localizados e

os modos vibracionais. Para tal, o modelo de Lin utiliza as aproximações de Franck-Condon, resultando na expressão:

$$I_{ab}(\omega) = (2a_m\pi\omega^3/3ch) \rho(\omega)|\mu_{ab}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp[it(\omega_{ab} - \omega) - d^2t^2/2] \prod_j G_j^*(t)$$

onde μ_{ab} é o operador do dipolo de momento elétrico, a_m é a influência do meio, c é a velocidade da luz no vácuo, $\hbar\omega_{ab} = E_b - E_a$, a diferença de energia entre o estado eletrônico do LUMO (E_b) e do HOMO dos segmentos poliméricos de maior comprimento de conjugação (E_a), e d é a largura de linha da distribuição Gaussiana não homogênea.

O modo de acoplamento eletrônico-vibracional dos estados foi obtido através dos cálculos da integral de Franck-Condon $G_j^*(t)$ (HEMLEY; KOHLER, 1977; CHANG et al., 2000), dada pela equação:

$$G_j^*(t) = \exp \left[- \sum_{j=1}^N S_j (\bar{n}_j + 1) \exp(it\omega_j) + \bar{n}_j (\exp(it\omega_j) - 1) \right]$$

na qual ω_j representa a energia do modo de vibração, S_j representa o fator de Huang-Rhys do j ésimo modo vibracional, e $\bar{n}_j = [\exp(\hbar\omega_j/2kT) - 1]^{-1}$, a probabilidade de ocupação térmica.

Para o TFB, foi possível obter ajustes consistentes para ambas as temperaturas, 82 e 300 K. Além disso, como pode ser percebido na Fig. 71, os resultados do ajuste realizado utilizando os resultados de DFT foram ligeiramente piores do que os obtidos utilizando os resultados experimentais. Tal fato pode ser explicado pela discrepância do modo vibracional em 1363 cm^{-1} , o qual se apresenta deslocado de 100 cm^{-1} em relação ao resultado experimental, implicando em um deslocamento para menores energias do primeiro modo vibracional.

Olhando para os valores de Huang-Rhys (S), temos que para um único modo vibracional, este pode ser determinado pela relação das intensidades $S = I_{(01)}/I_{(00)}$, com $I_{(00)}$ e $I_{(01)}$ representando as intensidades de PL da transição puramente eletrônica, e do primeiro pico vibrônico, respectivamente. Além disso, quando a banda

vibracional (01) é composta por diversos modos vibracionais ($j=1, 2, 3, \dots$), acoplados aos níveis eletrônicos, é possível definir o fator de Huang-Rhys para cada modo vibracional j conforme a relação $S_j = I_{j(01)} / I_{(00)}$, onde $I_{j(01)}$ é a contribuição do modo vibracional j para a intensidade de emissão da primeira banda vibrônica. São apresentados na Tab. 17 os valores de Huang-Rhys a 82 e 300 K, obtidos para cada modo vibracional j , utilizando os modos vibracionais obtidos experimentalmente.

Tab. 17. Fator de Huang-Rhys obtido para diferentes modos vibracionais (experimental) em baixa temperatura (82 K) e em temperatura ambiente (300 K).

Modo (cm^{-1})	Huang-Rhys	82 K	300 K
815	S ₁₀	0,25	0,18
1176	S ₂₀	0,14	0,15
1463	S ₃₀	0,17	0,14
1610	S ₄₀	0,23	0,12

Quando analisamos os valores de Huang-Rhys à temperatura ambiente, notamos que todos os modos vibracionais apresentam intensidades similares. Contudo, conforme a temperatura diminui, os fatores de Huang-Rhys S₁₀, S₃₀ e S₄₀, aumentam, enquanto que S₂₀ se mantém praticamente inalterado. Tal alteração nos valores de Huang-Rhys podem ser observadas em função da intensidade da banda vibracional, a qual diminui com a temperatura, impactando diretamente no fator de Huang-Rhys. Além disso, os ajustes mostram que o aumento na temperatura provoca tanto um aumento na largura de linha de emissão, a qual passa de 47,5 para 55,8 meV, quanto um deslocamento da emissão puramente eletrônica, a qual passa de 2,86 para 2,88 eV, de acordo com o esperado.

4. 3. 3 Conclusões Parciais Sobre a Caracterização Óptica e as Simulações Computacionais do TFB

Nesta seção foi possível analisar as propriedades ópticas do TFB utilizando diferentes técnicas, dentre elas, a fotoluminescência à temperatura de nitrogênio (82 K) e temperatura ambiente (300 K). Foram obtidos ainda os espectros Raman e infravermelho experimentais e simulados utilizando DFT, a partir do conjunto base B3LYP/6-31G*.

A partir dos resultados obtidos, foram realizadas comparações das posições dos modos vibracionais obtidos experimentalmente e via DFT, os quais se mostraram bem próximos, com discrepâncias inferiores à 7 % entre as energias de vibração obtidas. Além disso, para demonstrar a qualidade destes resultados, foram também realizados os ajustes de Lin, utilizando estes modos vibracionais, conforme apresentado por Cury et al. (CURY et al., 2004). O modelo foi utilizado para ajustar as curvas experimentais de fotoluminescência (a 82 e 300 K) a partir da utilização dos modos vibracionais obtidos experimentalmente e via DFT.

Os resultados obtidos utilizando os modos vibracionais experimentais apresentaram um ajuste ligeiramente melhor em comparação com os resultados obtidos utilizando os modos vibracionais obtidos via DFT. Tal procedimento permitiu estimar ainda as contribuições dos diferentes modos vibracionais na emissão das bandas vibracionais. Por fim, os resultados obtidos para os parâmetros de Huang-Rhys foram condizentes com o esperado, diminuindo com o aumento da temperatura, com exceção somente do modo vibracional em 1176 cm^{-1} , que representa a torção C-H na cadeia principal.

Os estudos referentes a esta parte da tese foram publicados no ano de 2018, na *Synth. Met.* (RENZI et al., 2018).

5 CONCLUSÃO

O objetivo principal deste trabalho foi obter novas misturas de compostos (blendas poliméricas ou híbridas) que pudessem ser utilizadas na confecção de dispositivos eletrônicos emissores de luz branca. Entretanto, o interesse deste trabalho não se restringe à simples obtenção de uma blenda com emissão branca, mas sim no estudo aprofundado, e na busca por um melhor entendimento acerca dos diferentes processos físicos e químicos que atuam em cada caso, em particular os processos de transferência de energia. Desta forma, mais do que simplesmente encontrar os materiais e combinações adequadas destes, este trabalho focou em entender como diferentes materiais interagem entre si, e como tais interações afetam a transferência de energia entre os compostos.

No decorrer do trabalho testamos misturas envolvendo diversos materiais que, quando associados, poderiam ser capazes de emitir ao longo de todo o espectro eletromagnético visível, possibilitando, em determinados casos, que fosse obtida uma emissão branca. Embora seja possível manipular a porcentagem de transferência de energia simplesmente dosando as quantidades dos materiais doador e aceitador presentes nas blendas, no decorrer do trabalho nós mostramos que existem diversos outros fatores que podem afetar e modificar as propriedades das blendas preparadas, como por exemplo o solvente utilizado e a morfologia dos filmes.

Aliando o entendimento adquirido sobre os processos de transferência de energia com o conhecimento prévio existente sobre confecção de dispositivos emissores de luz, fomos capazes de confeccionar blendas de materiais distintos que apresentaram eletroluminescência branca. Os dispositivos confeccionados, embora apresentem emissão branca, ainda não puderam ser devidamente caracterizados quanto à sua luminância, eficiência ou mesmo tempo de funcionamento, devido às condições de fabricação não ideais.

Estudando as blendas de PFO:P3OT, nós observamos o aparecimento de uma banda de emissão extra, na região do verde, a qual acaba complementando as emissões azul (PFO) e laranja/vermelha (P3OT) dos compostos separados. Com base nestes resultados, nós exploramos a fundo as propriedades das blendas de PFO:P3OT, buscando entender a origem desta emissão intermediária, e ainda, quais as melhores condições para a confecção de uma blenda binária que pudesse

apresentar emissão branca. Os resultados das medidas de microscopia confocal, amparados nos resultados de fotoluminescência, tempo de vida de decaimento e de TRES, nos permitiu determinar a origem da emissão verde, a qual foi associada à emissão de cadeias de P3OT de pequena conjugação, isoladas energeticamente na matriz de PFO. A partir dos tempos de decaimento de emissão foi possível ainda determinar a porcentagem da transferência de energia do PFO para o P3OT. Os estudos referentes a esta parte da tese foram publicados no ano de 2017, na *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* (RENZI et al., 2017).

Devido a esta emissão complementar que apareceu nas blendas de PFO:P3OT, e trabalhando com a variação da proporção D:A, solvente utilizado e ambiente de secagem da amostra, foi possível obter uma emissão de fotoluminescência branca para blendas com concentração de 95:05 (PFO:P3OT). No entanto, apesar da PL branca, os OLEDs confeccionados a partir destas blendas não apresentaram eletroluminescência branca.

Para contornar os problemas encontrados nas blendas de PFO:P3OT, foi então adicionado às blendas um conjunto de pontos quânticos de CdSe(ZnS), com emissão na região de 550 nm, com o objetivo de obter um melhor balanço da emissão do dispositivo. Novos testes foram realizados com o conjunto PFO:CdSe(ZnS):P3OT, a partir do qual foram preparadas blendas na proporção (92:03:05), que apresentaram EL branca, além de operar em baixas potências. Os estudos referentes a esta parte foram publicados no ano de 2018, na *Synth. Met.* (RENZI et al., 2018).

Outra blenda abordada no decorrer deste trabalho foi a PDHF:L40:Ir(MDQ)₂(acac), uma blenda ternária na qual foi utilizado um composto de Ir como emissor no vermelho, o L40 como emissor no verde, e o PDHF como emissor no azul. Foram trabalhadas as questões de solvente e concentração relativa entre os materiais, bem como foram utilizados os tempos de decaimento de emissão para determinar as porcentagens de transferência de energia entre cada par de materiais. Em relação ao estudo da PL e EL, fomos capazes de obter emissão branca para ambas as emissões, porém, utilizando diferentes concentrações para cada caso (98,0:1,4:0,6 – PL e 98,5:1,0:0,5 - EL), destacando que no caso da EL, apesar da alta tensão de operação, temos o dispositivo funcionando com baixas correntes, resultando em uma baixa potência de operação.

Na última seção do trabalho nós realizamos um estudo detalhado das propriedades ópticas do TFB, visto sua grande aplicabilidade na confecção dos dispositivos eletrônicos, atuando tanto como material transportador de buracos como bloqueador de elétrons. Uma vez que este composto apresenta também propriedades ópticas de emissão, e dada a baixa quantidade de estudos na literatura referentes à sua caracterização, optamos por realizar um estudo mais aprofundado sobre ele.

As propriedades ópticas do TFB foram analisadas por diferentes técnicas experimentais, dentre elas, a PL a temperatura de nitrogênio (82 K) e a temperatura ambiente (300 K). Nós obtivemos os espectros Raman e de FT-IR do composto, tanto experimentalmente como através de simulações utilizando o DFT, com a base B3LPY/6-31G*. A comparação dos modos vibracionais Raman e FT-IR obtidos experimentalmente e via DFT pode ser considerada boa, tendo em vista que a maior discrepância entre as posições de pico (em energia) é inferior a 7%.

Utilizando os modos vibracionais obtidos, foi possível reconstruir os espectros de fotoluminescência do TFB empregando o modelo apresentado por (CURY et al., 2004). O modelo foi usado para ajustar as curvas PL experimentais, e isso foi realizado usando os modos vibracionais experimental e calculado. Através deste processo, foi possível identificar todos os picos de emissão do espectro de fotoluminescência, os modos de vibração que dão as principais contribuições para as bandas vibrônicas da PL, assim como foi possível quantificar essas contribuições na primeira banda vibrônica, em duas temperaturas, 82 K e 300 K. Além disso, também foi possível obter um bom ajuste do espectro PL utilizando as frequências dos modos ativos infravermelho e Raman obtidos teoricamente via DFT, mostrando a validade do uso dos resultados do DFT para este tipo de análise. Os estudos referentes a esta parte da tese foram publicados no ano de 2018, na *Synth. Met.* (RENZI et al., 2018).

REFERÊNCIAS

- ADACHI, C. et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 10, p. 5048–5051, 2001.
- AGUIRRECHU-COMERÓN, A. et al. Experimental and ab Initio Study of Catena(bis(μ 2 -iodo)-6-methylquinoline-copper(I)) under Pressure: Synthesis, Crystal Structure, Electronic, and Luminescence Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 55, n. 15, p. 7476–7484, 2016.
- ALLEN, N. S. **PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOPHYSICS OF POLYMER** Edited by. 2010. 709p.
- ANGIONI, E. et al. A single emitting layer white OLED based on exciplex interface emission. **J. Mater. Chem. C**, v. 1, p. 1–5, 2016.
- ARIU, M. et al. Exciton migration in β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 67, n. 19, p. 195333, 2003.
- ARIU, M.; LIDZEY, D. .; BRADLEY, D. D. . Influence of film morphology on the vibrational spectra of dioctyl substituted polyfluorene (PFO). **Synthetic Metals**, v. 111–112, p. 607–610, 2000.
- ARNAOUTAKIS, G. **TECHNICAL NOTE CHROMATICITY COORDINATES OF MICROCRYSTALLINE PHOSPHORS**. Edinburgh Instruments, 2016. 5–6p.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8 ed.ed. Oxford University Press, 2006. 1053p.
- AUER-BERGER, M. et al. All-solution-processed multilayer polymer/dendrimer light emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 35, p. 164–170, 2016.
- BANSAL, A. K. et al. Highly luminescent colloidal CdS quantum dots with efficient near-infrared electroluminescence in light-emitting diodes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1871–1880, 2016.
- BITTNER, E. R.; BURGHARDT, I.; FRIEND, R. H. Does interchain stacking morphology contribute to the singlet–triplet interconversion dynamics in polymer heterojunctions? **Chemical Physics**, v. 357, n. 1–3, p. 159–162, 2009.
- BOTTA, A. et al. Optoelectronic properties of poly(N-alkenyl-carbazole)s driven by polymer stereoregularity. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 2, p. 242–251, 2018.
- BRADLEY, D. D. C. et al. Influence of Aggregation on the Optical Properties of a Polyfluorene. **Proceedings of SPIE**, v. 3145, p. 254–259, 1997.
- BRAILSFORD, A. D.; CHANG, T. Y. Nonradiative Decay of Individual Vibronic Levels in Large Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 8, p. 3108–3113,

1970.

BULOVIĆ, V. et al. Tuning the color emission of thin film molecular organic light emitting devices by the solid state solvation effect. **Chemical Physics Letters**, v. 308, n. 3–4, p. 317–322, 1999.

CADBY, A. J. et al. Film morphology and photophysics of polyfluorene. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 62, n. 23, p. 15604–15609, 2000.

CHANDRASEKHAR, P. Displays, Including Light-Emitting Diodes (LEDs) and Conductive Films. **Conducting Polymers, Fundamentals and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 625–654.

CHANG, R. et al. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 1–2, p. 142–152, 2000.

CHEN, P. Y. et al. Conformation and fluorescence property of poly(3-hexylthiophene) isolated chains studied by single molecule spectroscopy: Effects of solvent quality and regioregularity. **Macromolecules**, v. 46, n. 14, p. 5657–5663, 2013.

CHEN, S. et al. Poly(9,9-dihexylfluorene) derivatives containing electron-transporting aromatic triazole segments : Synthesis , optical and electrochemical properties. **Polymer**, v. 47, p. 8436–8443, 2006.

CHEN, X. et al. The influence of residue aggregation in solution on photoluminescence and electroluminescence of polyoctylfluorene thin film. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 13, n. 3, p. 475–482, 2012.

CHO, S. R. et al. Effect of Nonionic Surfactant Additive in PEDOT:PSS on PFO Emission Layer in Organic–Inorganic Hybrid Light-Emitting Diode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 11, p. 9612–9619, 2018.

CHO, S. H. et al. Solution-processed electron-only tandem polymer light-emitting diodes for broad wavelength light emission. **J. Mater. Chem. C**, v. 5, n. 1, p. 110–117, 2017.

CHOULIS, S. A. et al. The effect of interfacial layer on the performance of organic light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 11, p. 113503, 2005.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. **Introduction to infrared and raman spectroscopy**. 3rd.ed. 1975. 547p.

CORDEIRO, N. J. A. **ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM BLENDA POLIMÉRICAS DE PFO:P3HT**. 2014. 72f. Universidade Estadual de Londrina, 2014.

CORDEIRO, N. J. A. **CONFECÇÃO DE DISPOSITIVOS HÍBRIDOS EMISSORES DE LUZ COM CAMADA ATIVA DE PONTOS QUÂNTICOS**. 2017. 110f. Universidade Estadual de Londrina, 2017.

CORDEIRO, N. J. A. **Confecção de dispositivos híbridos emissores de luz com**

camada ativa de pontos quânticos. 2017. 110f. Universidade Estadual de Londrina, 2017.

CURY, L. A. et al. Asymmetric line shape in the emission spectra of conjugated polymer thin films: An experimental signature of one-dimensional electronic states. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 8, p. 3836–3839, 2004.

DE DEUS, J. F. et al. White light emitting devices by doping polyfluorene with two red emitters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 45–51, 2013.

DIAS, I. F. L.; DA SILVA, M. A. T. **Polímeros Semicondutores.** Livraria da Física, 2012. 116p.

DONG, S.-C.; XU, L.; TANG, C. W. Chemical degradation mechanism of TAPC as hole transport layer in blue phosphorescent OLED. **Organic Electronics**, v. 42, p. 379–386, 2017.

DUAN, J. P.; SUN, P. P.; CHENG, C. H. New Iridium Complexes as Highly Efficient Orange–Red Emitters in Organic Light-Emitting Diodes. **Advanced Materials**, v. 15, n. 3, p. 224–228, 2003.

EL ALAMY, A. et al. Small compounds based on 2,7-silafluorene and 4,7-di (2'-thienyl) for heterojunction organic solar cells: DFT study. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 14, n. 10, p. 2167–2176, 2017.

FAROUIL, L. et al. Combined theoretical and experimental studies of P3HT and PTB7 polymers for organic photodiodes. In: NANOTECHNOLOGY MATERIALS AND DEVICES CONFERENCE, NMDC 2016 - CONFERENCE PROCEEDINGS, 2016, 2016. p. 3–4.

FERNANDES, R. V. **APLICAÇÃO DE MATERIAIS COM LUMINESCÊNCIA DESLOCADA PARA MENORES ENERGIAS EM DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS DE P3HT: PCBM.** 2018. 79f. Universidade Estadual de Londrina, 2018.

FRANCK, J.; DYMOND, E. G. Transactions of the Faraday Society. **Transactions of the Faraday Society**, v. 21, p. 536, 1926.

GAAL, M.; LIST, E. J. W.; SCHERF, U. Excimers or Emissive On-Chain Defects? **Macromolecules**, v. 36, n. 11, p. 4236–4237, 2003.

GAO, Y. et al. Cooperative plasmon enhanced organic solar cells with thermal coevaporated Au and Ag nanoparticles. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 48, p. 336–341, 2017.

GONG, X. et al. Stabilized Blue Emission from Polyfluorene-Based Light-Emitting Diodes: Elimination of Fluorenone Defects. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 4, p. 325–330, 2003.

GONG, X. et al. Excitation energy transfer from polyfluorene to fluorenone defects.

Synthetic Metals, v. 141, n. 1–2, p. 17–20, 2004.

GU, X. et al. Roll-to-Roll Printed Large-Area All-Polymer Solar Cells with 5% Efficiency Based on a Low Crystallinity Conjugated Polymer Blend. **Advanced Energy Materials**, v. 201602742, p. 1–13, 2017.

HABIBI, M. et al. Defect-Free Large-Area (25 cm²) Light Absorbing Perovskite Thin Films Made by Spray Coating. **Coatings**, v. 7, n. 3, p. 42, 2017.

HE, L. et al. Highly efficient solution-processed blue-green to red and white light-emitting diodes using cationic iridium complexes as dopants. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 11, n. 7, p. 1185–1191, 2010.

HEMLEY, R.; KOHLER, B. E. Electronic structure of polyenes related to the visual chromophore. A simple model for the observed band shapes. **Biophysical Journal**, v. 20, n. 3, p. 377–382, 1977.

HO, G. K. et al. Efficient white light emission in conjugated polymer homojunctions. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 20, p. 4576–4578, 2004.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HUANG, J. et al. Achieving high-efficiency polymer white-light-emitting devices. **Advanced Materials**, v. 18, n. 1, p. 114–117, 2006.

HUNG, L. S.; TANG, C. W.; MASON, M. G. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 2, p. 152–154, 1997.

HWANG, J. et al. Photoelectron Spectroscopic Study of the Electronic Band Structure of Polyfluorene and Fluorene-Arylamine Copolymers at Interfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 3, p. 1378–1384, 2007.

IBNAOUF, K. H. Amplified spontaneous emission spectra of poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) under pulsed laser excitation. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 534–543, 2015.

JARZAB, D. et al. Charge-Separation Dynamics in Inorganic-Organic Ternary Blends for Efficient Infrared Photodiodes. **Advanced Functional Materials**, v. 21, n. 11, p. 1988–1992, 2011.

JOHN C. DE MELLO; H. FELIX WITTMANN; RICHARD H. FRIEND. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. **Advanced Materials**, v. 9, n. 3, p. 230–232, 1997.

KAÇAR, R. et al. Highly efficient inverted organic light emitting diodes by inserting a zinc oxide/polyethyleneimine (ZnO:PEI) nano-composite interfacial layer. **Nanotechnology**, v. 28, n. 24, p. 245204, 2017.

KANAI, Y.; GROSSMAN, J. C. Insights on Interfacial Charge Transfer Across P3HT/Fullerene Photovoltaic Heterojunction from Ab Initio Calculations. **Nano Letters**, v. 7, n. 7, p. 1967–1972, 2007.

KANEMOTO, K. et al. Concentration-dependence of photoluminescence properties in polythiophene diluted in an inactive polymer matrix. **Chemical Physics Letters**, v. 402, n. 4–6, p. 549–553, 2005.

KIM, D.-E. et al. Hybrid Structure White Organic Light Emitting Diode for Enhanced Efficiency by Varied Doping Rate. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 3, p. 2900–2903, 2016.

KIM, J.-S. et al. Phase Separation in Polyfluorene-Based Conjugated Polymer Blends: Lateral and Vertical Analysis of Blend Spin-Cast Thin Films. **Macromolecules**, v. 37, n. 8, p. 2861–2871, 2004.

KIM, J.-S. et al. Spin-cast thin semiconducting polymer interlayer for improving device efficiency of polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 2, p. 023506, 2005.

KIM, Y.; BRADLEY, D. D. C. Bright red emission from single layer polymer light-emitting devices based on blends of regioregular P3HT and F8Bt. **Current Applied Physics**, v. 5, n. 3, p. 222–226, 2005.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. 1995. 537p.

KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. Triplet states in organic semiconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 66, n. 4–6, p. 71–109, 2009.

KÖRZDÖRFER, T.; BRÉDAS, J.-L. Organic Electronic Materials: Recent Advances in the DFT Description of the Ground and Excited States Using Tuned Range-Separated Hybrid Functionals. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, n. 11, p. 3284–3291, 2014.

KUKHTA, N. A. et al. Can Fluorenone-Based Compounds Emit in the Blue Region? Impact of the Conjugation Length and the Ground-State Aggregation. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 4, p. 1695–1707, 2017.

KWAK, J. et al. Bright and efficient full-color colloidal quantum dot light-emitting diodes using an inverted device structure. **Nano Letters**, v. 12, n. 5, p. 2362–2366, 2012.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2006. 362p. (Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006.).

LI, W. et al. Improvement of power efficiency of polymer solar cell based on P3HT: PCBM blends. In: PROC. OF SPIE, 2007, 2007. v. 6841. p. 68411G.

LI, Z. R.; MENG, H. **Organic light-emitting materials and devices**. 2007. 672p.

LIANG, H. et al. High efficiency quantum dot and organic LEDs with a back-cavity and a high index substrate. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 14, p. 145103, 2016.

LIN, S. H. Band Shape of the Circular Dichroism. **The Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 7, p. 3546–3554, 1971.

LIN, S. H. Effect of high pressures on molecular electronic spectra and electronic relaxation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 59, n. 8, p. 4458–4467, 1973.

LIN, S. H. Theory of photoinduced intramolecular electron transfer in condensed media. **The Journal of Chemical Physics**, v. 90, n. 12, p. 7103–7113, 1989.

LIN, S. H. Rate of Interconversion of Electronic and Vibrational Energy. **The Journal of Chemical Physics**, v. 44, n. 10, p. 3759–3767, 1966.

LIN, S. H. Spectral band shape of absorption and emission of molecules in dense media. **Theoretica Chimica Acta**, v. 10, n. 4, p. 301–310, 1968.

LIN, T.-A. et al. Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with 37% External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. **Advanced Materials**, v. 28, n. 32, p. 6976–6983, 2016.

LING, L.; LAGOWSKI, J. B. DFT study of electronic band structure of alternating triphenylamine-fluorene copolymers. **Polymer**, v. 54, n. 10, p. 2535–2543, 2013.

LIU, C. Y.; CHEN, S. A. Charge mobility and charge traps in conjugated polymers. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 28, n. 17, p. 1743–1760, 2007.

MA, Y. et al. Luminescence Color Tuning by Regulating Electrostatic Interaction in Light-Emitting Devices and Two-Photon Excited Information Decryption. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 5, p. 2409–2416, 2017.

MARLETTA, A.; GUIMARÃES, F. E. G.; FARIA, R. M. Line Shape of Emission Spectra of the Luminescent Polymer Poly(p-Phenylene Vinylene). **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, n. 2B, p. 570–574, 2002.

MIWA, T. et al. Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 284, 2017.

MONKMAN, A. et al. Polyfluorene Photophysics. **Polyfluorenes**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 187–225.

MORELLO, G. R. Accurate prediction of emission energies with TD-DFT methods for platinum and iridium OLED materials. **Journal of Molecular Modeling**, v. 23, n. 6, p. 174, 2017.

NAJECHALSKI, P. et al. Two-photon absorption spectrum of poly (fluorene). **Chemical Physics Letters**, v. 343, n. July, p. 44–48, 2001.

NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. 2.ed. New Jersey: Hardcover, 2001. 496p.

NISHIKITANI, Y. et al. Polymer-Based White-Light-Emitting Electrochemical Cells with Very High Color-Rendering Index Based on Blue-Green Fluorescent

Polyfluorenes and Red-Phosphorescent Iridium Complexes. **ChemPlusChem**, v. 83, n. 5, p. 463–469, 2018.

NORIEGA, R. et al. A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. **Nature Materials**, v. 12, n. 11, p. 1038–1044, 2013.

ODOD, A. V. et al. Inkjet Printing of Organic Light-Emitting Diodes Based on Alcohol-Soluble Polyfluorenes. **Russian Physics Journal**, v. 60, n. 12, p. 2236–2240, 2018.

OLIVEIRA, V. J. R. et al. Langmuir-Schaefer films of regioregular polythiophene derivatives as VOCs sensors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 217, p. 421–426, 2018.

PANG, T. **An Introduction to Computational Physics**. 2.ed. Cambridge University Press, 2006. 367p.

PARK, J. et al. Improvement of device performances by thin interlayer in conjugated polymers/methanofullerene plastic solar cell. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 8, p. 751–753, 2007.

PARK, S. Y. et al. Spray-coated organic solar cells with large-area of 12.25 cm². **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 3, p. 852–855, 2011.

PEREVEDENTSEV, A. et al. Dip-pen patterning of poly(9,9-dioctylfluorene) chain-conformation-based nano-photonic elements. **Nature Communications**, v. 6, p. 5977, 2015.

PERUMAL, A.; LÜSSEM, B.; LEO, K. Ultra-bright alternating current organic electroluminescence. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 13, n. 9, p. 1589–1593, 2012.

PRAKASH, A.; KATIYAR, M. White polymer light emitting diode using blend of fluorescent polymers. **16th International Workshop on Physics of Semiconductor Devices, IWPSD 2011**, v. 8549, p. 1–6, 2012.

RAHMANUDIN, A. et al. Melt-processing of small molecule organic photovoltaics: Via bulk heterojunction compatibilization. **Green Chemistry**, v. 20, n. 10, p. 2218–2224, 2018.

RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J. **Molecular Mechanics Across Chemistry**. University Science Books, 1997. 444p.

REICHARDT, C. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 2003. 534p. (Wiley-VCH).

RENZI, W. et al. White electroluminescence based on PFO:CdSe(ZnS):P3OT hybrid blends. **Synthetic Metals**, v. 237, p. 10–15, 2018.

RENZI, W. **ESTUDO DE PONTOS QUÂNTICOS DE ZnTe POR FOTOLUMINESCÊNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DE EXCITAÇÃO**. 2012. 52f. Universidade Estadual de Londrina, 2012.

RENZI, W. **Confecção De Diodos Orgânicos Emissores De Luz (Oleds) E Estudo De Suas Propriedades Ópticas E Eletrônicas**. 2015. 129f. Universidade Estadual de Londrina, 2015.

RENZI, W. et al. Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO:P3OT blends. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 23, p. 17750–17760, 2017.

RENZI, W. et al. Exploring the experimental photoluminescence, Raman and infrared responses and density functional theory results for TFB polymer. **Synthetic Metals**, v. 236, p. 24–30, 2018.

RODRIGUES, P. C. et al. Electronic structure and optical properties of an alternated fluorene-benzothiadiazole copolymer: Interplay between experimental and theoretical data. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 116, n. 14, p. 3681–3690, 2012.

RÖRICH, I. et al. Influence of Energetic Disorder on Exciton Lifetime and Photoluminescence Efficiency in Conjugated Polymers. **The Journal of Physical Chemistry B**, p. acs.jpcc.6b11813, 2017.

SANCHO-GARCÍA, J. C. et al. Joint Theoretical and Experimental Characterization of the Structural and Electronic Properties of Poly(dioctylfluorene- alt - N -butylphenyl diphenylamine). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 18, p. 5594–5599, 2004.

SANTOS, P. L. et al. Spectroscopic studies of different poly3hexylthiophene chain environments in a polyfluorene matrix. **Journal of Luminescence**, v. 172, n. December, p. 118–123, 2016.

SCIRN. **Color systems RGB and CIE XYZ**.

SHAW, M. Q. **Evaluating the 1931 CIE Color Matching Functions**. 1997. 95f. 1997.

SHIN, J. Y. et al. Performance of Three-Layered Organic Light-Emitting Diodes Using the Hole-Transport and Injection Layer of TPD and Teflon-AF, and the Electron-Injection Layer of Li₂CO₃ and LiF. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 18, n. 2, p. 89–92, 2017.

SHINAR, J. **Organic Light-Emitting Devices**. New York, NY: Springer New York, 2004. 309p.

SILVA, V.H.C; JÚNIOR, P.S.C; OLIVEIRA, H.C.B; CAMARGO, A. J. Aproximações da Mecânica Quântica no Estudo de Propriedades Moleculares. **Revista Processos Químicos**, v. 6, p. 9–16, 2009.

SILVA, M. A. T. da. **PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE MEH-PPV**. 2009. 176f. Universidade Estadual de Londrina, 2009.

SILVA, R. A. et al. Exchange with temperature of the electron-vibrational mode

interaction between thienylene-phenylene copolymer rings. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 48, n. 9, p. 964–971, 2010.

SIMS, M. et al. Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain/Inter-Segment Interactions. **Advanced Functional Materials**, v. 14, n. 8, p. 765–781, 2004.

SONDERGAARD, R. R.; HÖSEL, M.; KREBS, F. C. Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 51, n. 1, p. 16–34, 2013.

SONG, M. X. et al. DFT and TD-DFT study a series of blue and green iridium complexes with mesityl-phenyl-imidazole ligand. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 64, n. July 2018, p. 181–187, 2019.

STÉPHAN, O.; TRAN-VAN, F.; CHEVROT, C. New organic materials for light emitting devices based on dihexylfluorene-co-ethylenedioxythiophene copolymers exhibiting improved hole-injecting properties. **Synthetic Metals**, v. 131, n. 1–3, p. 31–40, 2002.

TANG, K. C.; LIU, K. L.; CHEN, I. C. Rapid intersystem crossing in highly phosphorescent iridium complexes. **Chemical Physics Letters**, v. 386, n. 4–6, p. 437–441, 2004.

TANTO, B. et al. Structural and Spectroscopic Investigations of Bulk Poly[bis(2-ethyl)hexylfluorene]. **Macromolecules**, v. 37, n. 25, p. 9438–9448, 2004.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. New York: WILEY-VCH, 2012. 592p. (WILEY-VCH).

VAN DER ZANDEN, B. et al. Enhanced photoluminescence at poly(3-octylthiophene)/TiO₂ interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 14, p. 2539–2541, 2004.

WANG, S. et al. Synthesis and green phosphorescent OLED device performance of cyanofluorene-linked phenylcarbazoles as host material. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 5059–5065, 2018.

WOUK, L. C. **CONTROLE DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM POLÍMEROS CONJUGADOS PARA OBTENÇÃO DE EMISSÃO BRANCA**. 2014. 87f. Universidade Estadual de Londrina, 2014.

WU, H. et al. **WOLEDs and Organic Photovoltaics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. 157-159p.

XIA, Y.; FRIEND, R. H. Phase Separation of Polyfluorene-Based Blend Films and Its Influence on Device Operations. **Advanced Materials**, v. 18, n. 11, p. 1371–1376, 2006.

XIAO, Z. et al. Efficient perovskite light-emitting diodes featuring nanometre-sized crystallites. **Nature Photonics**, v. 11, n. 2, p. 108–115, 2017.

- XU, B.; HOLDCROFT, S. Molecular Control of Luminescence from Poly(3-hexylthiophenes). **Macromolecules**, v. 26, n. 17, p. 4467, 1993.
- XUE, W. et al. Exploring side-chain length effect on β -phase of polyfluorene derivatives in electrospinning and their optical behavior. **Polymer**, v. 153, p. 338–343, 2018.
- YANG, C. Optical and fluorescent properties of thiophene-based conjugated polymers. n. June, p. 218, 2000.
- YANG, D. et al. Application of exciplex in the fabrication of white organic light emitting devices with mixed fluorescent and phosphorescent layers. **Journal of Luminescence**, v. 166, p. 77–81, 2015.
- YAO, B. et al. Direct formation of β phase in polyoctylfluorene thin film via solvent vapor assisted spin-coating method. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 14, n. 3, p. 897–901, 2013.
- YE, S. et al. Solution processed single-emissive-layer white organic light-emitting diodes based on fluorene host: Balanced consideration for color quality and electroluminescent efficiency. **Organic Electronics**, v. 33, p. 235–245, 2016.
- YERSIN, H. et al. Design strategies for materials showing thermally activated delayed fluorescence and beyond: Towards the fourth-generation OLED mechanism. **Journal of the Society for Information Display**, v. 26, n. 4, p. 194–199, 2018.
- YOOK, K. S.; JEON, S. K.; LEE, J. Y. Recombination zone of blue thermally activated delayed fluorescent devices. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 266–269, 2016.
- YOUNG, D. **Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems**. John Wiley & Sons, 2004. 408p.
- YU, J. W. et al. Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene). **Synthetic Metals**, v. 82, n. 2, p. 159–166, 1996.
- YU, J. et al. Molecular orbital calculations of electronic excited states in poly(p-phenylene vinylene). **Synth. Met.**, v. 66, p. 143–148, 1994.
- ZHANG, Q. et al. An easy approach to control β -phase formation in PFO films for optimized emission properties. **Molecules**, v. 22, n. 2, p. 1–8, 2017.
- ZHANG, X. et al. Efficient and stable deep blue polymer light-emitting devices based on β -phase poly(9,9-dioctylfluorene). **Applied Physics Letters**, v. 103, n. 15, p. 18–23, 2013.
- ZHAO, T.; ZHANG, G.; XING, Y. Improved performance of small molecule solar cell by using oblique deposition technique and zinc phthalocyanine cathode buffer layer. **RSC Advances**, v. 8, n. 20, p. 10999–11005, 2018.
- ZHAO, X.-D. et al. Efficient Color-Stable Inverted White Organic Light-Emitting Diodes with Outcoupling-Enhanced ZnO Layer. **ACS Applied Materials &**

Interfaces, v. 9, n. 3, p. 2767–2775, 2017.

ZHAO, Y. et al. White light-emitting devices based on star-shape like polymers with diarylmaleimide fluorophores on the side chain of polyfluorene arms. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 31, p. 183–190, 2016.

ZHONG, C. et al. Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 326–340, 2011.

ZHU, Z. et al. Polyfluorene Derivatives are High-Performance Organic Hole-Transporting Materials for Inorganic–Organic Hybrid Perovskite Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 46, p. 7357–7365, 2014.

ZOU, Y. et al. Crosslinked conjugated polymers as hole transport layers in high-performance quantum dot light-emitting diodes. **Nanoscale Horiz.**, v. 2, n. 3, p. 156–162, 2017.

CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

O estudo realizado durante o desenvolvimento desta tese de doutorado nos mostrou a importância de compreender mais a fundo a relevância dos processos de transferência de energia na criação de blendas com emissão branca.

Mais do que simplesmente misturar quantidades distintas de materiais, temos questões morfológicas e estruturais, as quais interferem diretamente neste processo. Uma possibilidade para continuação deste trabalho é entender como se dão as interações de transferência de energia entre distintos materiais, procurando por um padrão que possa ser utilizado para prever os resultados de outras blendas.

ARTIGOS PUBLICADOS

Nesta seção serão apresentadas primeiramente as referências dos artigos publicados no decorrer do doutorado, seguindo a ordem de ano de publicação, e posteriormente serão apresentadas as primeiras páginas de cada artigo, agrupados segundo sua relevância para este trabalho. No caso das colaborações, estas também são apresentadas como "trabalhos não relacionados diretamente à tese".

RENZI, W.; DOS S. MORAES, T. ; CORDEIRO, N.J.A. ; DE SANTANA, H. ; DA COSTA, M.F. ; DA SILVA, M.A.T. ; LAURETO, E. ; DUARTE, J.L. . Theoretical and experimental study of PTDPV optical and vibrational properties and its application in white electroluminescent blends. SYNTHETIC METALS, v. 251, p. 49-56, 2019.

RENZI, W.; CORDEIRO, N. J. A. ; DE SANTANA, HENRIQUE ; COSTA, MARCELLO F. ; DA SILVA, MARCO A.T. ; LAURETO, EDSON ; **DUARTE, JOSÉ L.** . Exploring the experimental photoluminescence, Raman and infrared responses and density functional theory results for TFB polymer. SYNTHETIC METALS **JCR**, v. 236, p. 24-30, 2018.

RENZI, W.; CORDEIRO, N.J.A. ; **LAURETO, E.** ; URBANO, A. ; DA SILVA, P.R.C. ; DUARTE, J.L. . White electroluminescence based on PFO:CdSe(ZnS):P3OT hybrid blends. SYNTHETIC METALS **JCR**, v. 237, p. 10-15, 2018.

WOUK DE MENEZES, LUANA CRISTINA ; **RENZI, WESLEY** ; MARCHIORI, CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO ; DE OLIVEIRA, CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTIN ; VON KIESERITZKY, FREDRIK ; DUARTE, JOSÉ LEONIL ; ROMAN, LUCIMARA STOLZ . Nonradiative Energy Transfer between Porphyrin and Copolymer in Films Processed by Organic Solvent and Water-Dispersible Nanoparticles with Photovoltaic Applications. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. C. (ONLINE) **JCR**, v. 122, p. 5796-5804, 2018.

FERNANDES, RICARDO VIGNOTO ; FRANCHELLO, FLAVIO ; BENTO, DANIELLY CRISTINA ; **RENZI, WESLEY** ; DUARTE, JOSÉ LEONIL ; DE SANTANA, HENRIQUE ; LAURETO, EDSON . Photoinduced dedoping in electrochemically synthesized P3HT films. APPLIED PHYSICS. A, MATERIALS SCIENCE & PROCESSING (INTERNET) **JCR**, v. 124, p. 448, 2018.

BENTO, DANIELLY CRISTINA ; BARBOSA, CAMILA GOUVEIA ; RONCASELLI, LUCAS KAIQUE MARTINS ; **RENZI, WESLEY** ; DUARTE, JOSÉ LEONIL ; DE ALMEIDA OLIVATI, CLARISSA ; PÉRES, LAURA OLIVEIRA ; DE SANTANA, HENRIQUE . Thin films of poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-thiophene] deposited on ITO by the Langmuir-Schaefer and Langmuir-Blodgett techniques. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS **JCR**, v. 28, p. 3875-3883, 2017.

RENZI, W.; FRANCHELLO, FLAVIO ; CORDEIRO, N. J. A. ; PELEGATI, VITOR B. ; CÉSAR, CARLOS L. ; LAURETO, EDSON ; **DUARTE, JOSÉ L.** . Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO:P3OT blends. Journal of Materials Science: Materials in Electronics **JCR**, v. online, p. 1-11, 2017.

RODRIGUES, ALINE RENATA NOVAIS ; **RENZI, W.** ; CORDEIRO, N. J. A. ; LAURETO, EDSON ; DIAS, IVAN FREDERICO LUPIANO ; DUARTE, JOSÉ LEONIL . Study of energy transfer in polymer blends of TFB:P3HT. SEMINA. CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS (ONLINE), v. 38, p. 91, 2017.

DA SILVA, MARCO A.T. ; THOMAZINI, EMANUELLE F. ; ALBERTINI, MADSON ; **RENZI, WESLEY** ; FRANCHELLO, FLAVIO ; DIAS, IVAN F.L. ; DUARTE, JOSÉ LEONIL ; POÇAS, LUIZ C. ; LOURENÇO, SIDNEY A. . Characterization of digital textile printing and polymer blend (PFO-DMP:P3HT) for application in manufacture of organic diodes emitting white light - WOLEDs. Optical Materials (Amsterdam. Print) **JCR**, v. 62, p. 119-131, 2016.

TRABALHOS PUBLICADOS

TRABALHOS DA TESE

J Mater Sci: Mater Electron
DOI 10.1007/s10854-017-7714-8



Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO:P3OT blends

Wesley Renzi¹ · Flavio Franchello¹ · Neusmar J. A. Cordeiro¹ · Vitor B. Pelegati² · Carlos L. César² · Edson Laureto¹ · José L. Duarte¹

Received: 22 May 2017 / Accepted: 14 August 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract A systematic study of luminescence from blends made of poly (9, 9-dioctylfluorene-2, 7-diyl) (PFO) and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) (P3OT), and its photophysics was carried out. Acceptor concentration influence and sample preparation conditions was analyzed, particularly regarding the solvent, in order to control emission through the entire visible spectrum, and to understand the physical processes involved. An additional emission band observed in PFO:P3OT films with low concentration of P3OT was studied through confocal luminescence microscopy and was attributed to a decrease of energy transfer between P3OT molecules leading to an emission through chains with smaller conjugation length. The extra emission was also separated from the others by Time Resolved Emission Spectroscopy due to the fact that its lifetime is longer than those of the other emissions. Balance control of the emission through PFO (blue), low conjugation chains of P3OT (green) and P3OT aggregates (red) was possible changing the solvent and the way to prepare samples, that causes a greater or lesser amount of β phase in PFO. The study of the energy processes involved was also performed.

1 Introduction

Organic semiconductors are of great technological interest especially for optoelectronic applications such as organic light emitting devices (OLEDs) [1–4], organic photovoltaics (OPVs) [5–8] and organic field-effect transistors (OFETs) [9, 10]. Their main advantages are the easy processing conditions, favorable mechanical properties (flexibility) and especially the possibility of tuning their optical and electronic properties. The manufacture of organic devices active region is usually carried out by depositing a layer of organic material on another, but when using solution-processed deposition techniques (such as spincoating) it is necessary for the solvents used to deposit subsequent layers to be orthogonal. An alternative method is the use of polymer blends as the active layer of organic devices. Polymeric blends are of great importance, both for applications in organic devices (OLEDs and OPVs mainly) and for the study and development of materials with new properties.

A very promising application of organic emitters is the fabrication of white organic light emitting diodes [11–13] (WOLEDs) which emit light throughout the entire visible spectral range. WOLEDs are generally prepared by thermal evaporation of small molecules layers or by solution processable polymers. The manufacture of WOLEDs using blends of two or more solution processable polymers has the advantage of being simple to prepare and allowing the production in large areas, which is particularly attractive for application in backlight for display panels, and mainly for solid-state lighting, allowing the lighting in large areas. In order to achieve white emission, it is necessary for the device active layer to be composed of materials that emit the three primary color components (RGB), which are usually obtained by a donor blue emitting material (B), a green (G) and a red (R) acceptor emitting materials. They can be mixed

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10854-017-7714-8) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Flavio Franchello
f.franchello@gmail.com

¹ Department of Physics, Universidade Estadual de Londrina, Londrina 86057-970, Brazil

² Institute of Physics Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 13083-859, Brazil

Published online: 22 August 2017

Springer



White electroluminescence based on PFO: CdSe(ZnS):P3OT hybrid blends

W. Renzi^{*}, N.J.A. Cordeiro, E. Laureto, A. Urbano, P.R.C. da Silva, J.L. Duarte

Departament of Physics, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Optical characterization
White electroluminescence
Energy transfer
PFO: CdSe(ZnS):P3OT
Hybrid blend

ABSTRACT

White light emitting diodes (WOLEDs) were prepared from easily processable materials, well known in the literature (PFO and P3OT), with the intention of exploring the blueshift of the P3OT emission, when in low concentration, in blends with PFO in beta phase. The photoluminescence (PL) study, through donor excitation, of PFO:P3OT blends with different relative concentrations, served as basis for comparing and predicting the behavior of these blends when excited via carrier injection. Despite the good PL results, the white emission of the PFO:P3OT blends with low P3OT concentration was not replicable via electroluminescence (EL), due to the lack of a more intense green component. To circumvent this problem, new PFO:P3OT blends were prepared with the insertion of CdSe(ZnS) quantum dots (QDs), which have green emission. With this new composition, the devices presented white emission (0.33:0.33) at low voltages and current (8 V, 0.250 mA). For the PFO: CdSe(ZnS):P3OT devices, the change in the applied voltage also showed the possibility of tuning the emission of these structures. Therefore, this blend is very attractive to make solution processed, low cost, large area, and flexible lighting panels.

1. Introduction

The demand for devices for internal and external lighting has been growing a lot in last years. As a result, the number of researches that seek the manufacture of organic and hybrid based devices began to take prominence. Organic structures present properties different from inorganic ones, such as physical malleability, easy structural manipulation, easy manufacturing processes and large area deposition, associated with low cost of production [1,2]. In relation to lighting and wide-scale applications, the great interest behind organic structures lies in the structures composed mainly of conjugated polymers, whose deposition can be performed in large areas through simple techniques such as roll-to-roll [3,4] and spray coating [5–7]. The structures constituted only by small molecules usually require more controlled and expensive processes of deposition such as evaporation techniques, making these structures not very suitable due to the difficulty of large scale applications and large area depositions, despite their high efficiency and stability.

The search for polymer combinations to obtain white emission often results in the study of donor-acceptor blends, which depend, in addition to the involved materials (absorption and emission spectra overlap), on the solvent [8,9] and on the relative proportion of materials in the blends [10–13], making it difficult to work with more than two materials. Another procedure that has often been discussed in recent works is the construction of light emitting devices with hybrid organic-

inorganic structures, the HLEDs (Hybrid Light Emitting Diodes) [14,15]. Some hybrid structures that are becoming popular are those containing quantum dots (QDs) as active layers, surrounded by organic layers, acting as charge transporting and/or blocking layers [16–19]. The QDs are nanocrystals of inorganic semiconductors that have well defined emissions due to the confining effects of their carriers, making these materials interesting for applications in light emitting devices [16,20,21].

The insertion of QDs into donor-acceptor polymer matrices is also used in order to complement the emission of the matrix, leading to changes in the emission color of the device [22,23]. Another advantage of these hybrid devices lies in the possibility of tuning the emission of the blends, according to the voltage applied to the device [2,24]. Due to the distribution of the QD levels, they act as radiative traps within the structure, favoring their emission at low voltages, allowing the recreation of a spectral narrow emission, even within the matrix.

Studies in the literature [25–27] report the emission of PFO:P3AT across the visible spectrum, due to the emission of P3AT chains with different conjugation lengths. In a previous work with PFO:P3OT blends, Renzi et al. [27] explored a mixture of these two polymers in different relative concentrations and studied their behavior in different solvents, achieving white emission photoluminescence (PL) for blends with low relative concentration of P3OT. Taking into account these results, in this work PFO:P3OT devices with different relative concentrations were developed, as well as devices of this blend with the

^{*} Corresponding author.

E-mail address: renzi.wesley@gmail.com (W. Renzi).

<https://doi.org/10.1016/j.synmet.2018.01.005>

Received 3 September 2017; Received in revised form 21 November 2017; Accepted 10 January 2018
0379-6779/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



Exploring the experimental photoluminescence, Raman and infrared responses and density functional theory results for TFB polymer



Wesley Renzi^{a,*}, Neusmar J.A. Cordeiro^a, Henrique de Santana^b, Marcello F. Costa^a, Marco A.T. da Silva^c, Edson Laureto^a, José L. Duarte^a

^a Department of Physics, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil

^b Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil

^c Department of Physics, Federal University of Technology - Paraná, Londrina, 86036-370, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

TFB
DFT
Spectroscopic characterization
Photoluminescence
Raman
FT-IR

ABSTRACT

The density functional theory (DFT) simulation method has been highlighted in last years, due to its ability to predict optical, electronic and molecular properties of different materials, presenting good agreement with experimental results. In this work, we conducted a study of the structural and optical properties of the copolymer poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))] (TFB) which appears with great emphasis in the literature being applied mainly as hole transporting and electron blocking layer in devices. Raman and FT-IR measurements were taken, and the obtained results were compared with those calculated via DFT method (DFT/B3LYP and 6–31g^{*}). The comparison between experimental and DFT results were performed, and a good agreement between both results was observed, showing discrepancy lower than 7% for the vibrational peak positions, in energy. Also, photoluminescence (PL) measurements were performed at room and liquid nitrogen temperature. The PL spectra were reconstructed via Franck Condon, through the Huang-Rhys parameters, by using the vibrational modes obtained both experimentally and via DFT. This procedure allowed to determine the contribution of the different vibrational modes to the photoluminescence vibronic bands.

1. Introduction

The search for more efficient electroluminescent devices is one of the main topics currently addressed in the literature on Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The creation of new polymers and small molecules for OLED devices with high internal quantum efficiency (IQE) [1,2], the use of different device architectures[3], and the exploration of unusual properties, like the thermally activated delayed fluorescence (TADF) [1,4,5] appear as great options to make more efficient devices. However, as important as the study of the emission layers, the better understanding of the carriers transporting and/or blocking layers, such as TFB [6–8], ZnO [9,10], TPD [11], among others, are of great importance for the improvement of these devices. The poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butylphenyl)diphenylamine))], (TFB), is a fluorene copolymer, which appears with great emphasis in the literature on devices (OLEDs and OPVs). The use of thin layers of TFB as hole transporting and electron blocking layers proved to improve the device efficiency, reducing its operation voltage and current [12,13].

The semi-empirical computational simulation methods, Density

Functional Theory (DFT) [14–16] and *ab initio* [17,18], have been shown to be of great importance in the determination of optical, electronic and molecular properties of compounds. By working with the simulation parameters, it is possible to determine the properties of polymer chains with different conjugation lengths (mer), besides making possible the simulation of these chains surrounded by different solvents. Generally the simulations are performed considering isolated molecules, in vacuum, which presents good results in comparison to the experimental ones, for films. Due to the high quality of the simulations, they are, in general, enough for material characterization, although this situation should be evaluated in each case, because some materials present different chain conformations [19,20], depending on the solvent used.

Taking into account the great applicability of the TFB in optoelectronic devices, and the insufficiency of studies aimed at the characterization of its emissive properties, this work emphasizes the TFB basic optical characterization through data obtained both experimentally and via DFT, demonstrating the DFT effectiveness as an alternative for optical characterization of the material. In this work, photoluminescence

Abbreviations: DFT, density functional theory; PL, photoluminescence; FT-IR, fourier transform infrared Spectroscopy

* Corresponding author.

E-mail address: renzi.wesley@gmail.com (W. Renzi).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.12.008>

Received 15 August 2017; Received in revised form 10 November 2017; Accepted 13 December 2017
0379-6779/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

TRABALHOS RELACIONADOS À TESE

IA 97 5074) ()



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Synthetic Metals

journal homepage: www.elsevier.com/locate/synmet

Theoretical and experimental study of PTDPV optical and vibrational properties and its application in white electroluminescent blends

W. Renzi^{a,b,*}, T. dos S. Moraes^a, N.J.A. Cordeiro^a, H. de Santana^c, M.F. da Costa^a, M.A.T. da Silva^d, E. Laureto^a, J.L. Duarte^a

^a Department of Physics, State University of Londrina, Londrina, PR, 86057-970, Brazil

^b Federal Institute of Paraná – Campus Pitanga, Pitanga, PR, 85200-000, Brazil

^c Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, PR, 86057-970, Brazil

^d Department of Physics, Federal Technological University of Paraná – Campus Londrina, Londrina, PR, 86036-370, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
PTDPV polymer
DFT method
Photoluminescence
Raman and FT-IR
White electroluminescence

ABSTRACT

The polymer Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)-alt-(1,3-phenylenevinylene)] (PTDPV) has a broad range of visible emission extending from green to red, and thus may be useful for obtaining a white light emitting blend. Nevertheless, the amount of works found in the literature dealing with the optical emission properties of PTDPV is very small. In this work, we performed a study of the optical properties of this material using photoluminescence and of the vibrational properties using Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) techniques. At the same time, we use the Density Functional Theory (DFT) method to calculate the optical, vibrational and molecular properties of PTDPV. We have obtained the best DFT results using a hybrid functional and a simple basis set (DFT / B3LYP and 6-31 g *), without addition of correction or polarization factors (+). To reach these conclusions, we compared the HOMO and LUMO values obtained via DFT with those found in the literature. Furthermore, the Raman and IR simulations obtained using this basis set were compared with the experimental results of the PTDPV, showing great agreement. From the vibrational modes obtained, it was possible, using the Lin model [1–3], based on the Franck Condon approximations, to reconstruct the photoluminescence spectrum of the PTDPV. Based on these reconstructed spectra, it was possible to establish the contribution of the different vibrational modes to the vibronic emissions of the photoluminescence spectrum. The quality of the reconstruction obtained with the DFT results and that obtained with the experimental ones are very close, showing the possibility of using in this reconstruction the calculated vibrational modes when the experimental ones are not available. To demonstrate the application of this material, PFO:PTDPV blends were prepared, with which white photoluminescence was obtained. OLEDs prepared with these blends, in suitable proportions, emitted white light using low excitation power, demonstrating the feasibility of using PTDPV in OLEDs for lighting, which could be prepared by solution on large areas.

1. Introduction

The increase in the use of displays and new light sources in last decades has increasingly attracted the attention of researchers and industries to the need of developing new light emitting devices that are more appropriate to market consumption needs (price, design, flexibility, efficiency ...). Developing sustainable technologies which operate using low electric power became the focus of much of current researches in the area [4,5]. Related to this, one of the best alternatives, because of its low cost, ease of processing and possibility of deposition on malleable surfaces, even textiles [6,7], is the research into organic

light emitting devices (OLEDs). An important activity in the research on white-emitting OLEDs, that can be applied on large scale and in large areas, is the search for new polymeric materials and blends (polymeric or hybrid) for use as active layer of these devices.

From the discovery of new compounds or blends to their implementation in commercial devices, several additional studies are required on the understanding of the materials properties as a whole. In addition to the experimental work, an alternative that has been gaining prominence in last years is the use of computational methods, such as Density Functional Theory (DFT), which allows the simulation of results of the properties for molecules [8,9], polymers [2,3,10] and blends

Abbreviations: DFT, Density Functional Theory; PL, Photoluminescence; FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

* Corresponding author.

E-mail address: wesley.renzi@ifpr.edu.br (W. Renzi).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.017>

Received 16 October 2018; Received in revised form 24 February 2019; Accepted 19 March 2019

B / 7 7 . 3 - 9 7 7 7 6



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

Characterization of digital textile printing and polymer blend (PFO-DMP:P3HT) for application in manufacture of organic diodes emitting white light – WOLEDs

Marco A.T. da Silva^{a,*}, Emanuelle F. Thomazini^b, Madson Albertini^c, Wesley Renzi^c, Flavio Franchello^c, Ivan F.L. Dias^c, José Leonil Duarte^c, Luiz C. Poças^a, Sidney A. Lourenço^a

^a Academic Department of Physics at the Federal Technological University of Paraná – Campus Londrina, Brazil

^b Aeronautics and Mechanical Engineering, Area of Materials and Processes, Technological Institute of Aeronautics, Brazil

^c Department of Physics at the State University of Londrina, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2016
Received in revised form
18 September 2016
Accepted 19 September 2016

Keywords:

Energy transfer
Polymer blend
Digital textile printing
WOLED

ABSTRACT

The research of materials and structures for the manufacture of organic diodes emitting white light WOLEDs has been very intense nowadays mainly due to the possibilities of its use in obtaining low-energy light consuming. The energy transfer between polymer materials has proven to be a great allied to search organic devices with emitting white light. Polymers such as PFO-DMP (donor) and P3HT (acceptor) are candidates for this application. In this work, P3HT, PFO-DMP and blends (PFO-DMP:P3HT (5%)) films were deposited by spin-coating on digital textile printing substrates. The optical properties of the digital textile printing, polymers and blend were studied by UV-VIS, steady-state photoluminescence (PL), PL quantum yield (PLQY) and Raman (all at 298 K) spectroscopy techniques. The digital textile printing were acquired from Isoliner, a Brazilian company specialized in this kind of textile. In the blend a strongly energy transfer from PFO-DMP to P3HT was observed. The PL spectrum of the PFO-DMP:P3HT (5%) covers the 430–730 nm range. From integrated PL spectra in the range of 13–643 K, it was obtained the temperature at which the phosphor loses 50% of its initial emission intensity, $T_{1/2} = 430$ K. Gaussian fits were performed, and the peaks were identified. Raman measurements were performed on substrates with and without polymers deposited and the results are in agreement with those found in the literature. Vibrational modes of textile increase the full width half maximum (FWHM), due to electron-phonons interaction. Results obtained through the coordinate calculation CIE from blend emission for various types of textile digital printing tested, showed the more appropriate combinations (substrate/blend) for emission in white.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The research of materials and structures for the manufacture of organic diodes emitting white light WOLEDs [1–8] has been very intense nowadays mainly due to the possibilities of its use in obtaining low-energy light consuming [9].

Different types of polymeric structures, such as blends [10], multilayer [11], stacking [12], tandem [13], striped [14] and bilayers [15], using different material types, such as Alq3: rubrene [15], are

currently being examined to be use in WOLEDs with still not conclusive results [9].

Energy transfer between the materials constituting WOLED is the physical responsible mechanism for that their combination of their absorptions and emissions result in an emission in white, even for different architectures and polymers [16–20].

One of the studied blends to WOLEDs manufacturing is PFO-DMP: P3HT with numerous P3HT ratios [21–25]. These studies showed that 95:05% ratio is the one with emission nearest to white [22]. In this blend, PFO-DMP acts as a donor material and P3HT as acceptor.

These devices are generally prepared on glass substrates, but their use on flexible material substrates can substantially increase

* Corresponding author.

E-mail address: marcosilva@utfpr.edu.br (M.A.T. da Silva).

Study of energy transfer in polymer blends of TFB: P3HT

Estudo da transferência de energia em blendas poliméricas de TFB: P3HT

Aline Renata Novais Rodrigues¹; Wesley Renzi²; Neusmar Junior Artico Cordeiro³; Edson Laureto⁴; Ivan Frederico Lupiano Dias⁵; José Leonil Duarte⁶

Abstract

In order to study the optical properties of TFB polymer and its blend with P3HT polymer, absorption and photoluminescence (PL) measurements were performed for both polymers, and for a blend, TFB: P3HT (95:05), deposited on glass slides using the spin coating technique. Different solvents were used to prepare the samples in order to compare the effects that they might have on the emission and energy transfer between the polymers. Decay time measurements were performed, to find out if this parameter changes in the TFB prepared with different solvents, and also in the presence of P3HT. The photoluminescence measurements of the polymers show no change in the emission of these polymers as we change the solvents used in the preparation of the solutions. However, for the blend there is a change in energy transfer between the polymers depending on the solvent, which shifts the emission color of the sample for the blue or red. On the photoluminescence spectra of the blend an emission in 575 nm, which did not appear in the TFB and P3HT samples is observed. From the decay time measurements, we observed that the 575 nm emission has a long decay time, compatible with the emission by isolated molecules.

Keywords: Energy transfer. Absorption. Photoluminescence. Photoluminescence time decay.

Resumo

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas do polímero TFB, e de sua blenda com o polímero P3HT, foram realizadas medidas de absorção e fotoluminescência (PL) para ambos polímeros, e de uma blenda TFB:P3HT (95:05), depositados sob lâminas de vidro, pela técnica de deposição por centrifugação. Foram utilizados diferentes solventes na preparação das amostras, a fim de comparar os possíveis efeitos dos mesmos na emissão e transferência de energia entre os dois polímeros. Medidas de tempo de decaimento foram realizadas para verificar se esse parâmetro se altera para o TFB preparado a partir de diferentes solventes, e quando na presença de P3HT. Os resultados das medidas de fotoluminescência dos polímeros isolados mostram que não há mudança na forma da emissão desses polímeros conforme se alteram os solventes utilizados no preparo das soluções. Entretanto, no caso da blenda, ocorre mudança na transferência de energia entre os polímeros, dependendo do solvente, deslocando a cor de emissão da amostra para o azul ou vermelho. No espectro de fotoluminescência da blenda é observada uma emissão em 575 nm, a qual não aparece na fotoluminescência das amostras do TFB e P3HT isolados. A partir das medidas de tempo de decaimento, vimos que, nas amostras de TFB, não há alteração considerável com a mudança do solvente. Já para a blenda, nota-se que a presença do P3HT faz com que o tempo de decaimento do TFB diminua, especialmente quando o solvente utilizado foi o clorofórmio.

Palavras-chave: Transferência de energia. Absorção. Fotoluminescência. Tempo de decaimento de fotoluminescência.

¹Graduada em Física, aluna de mestrado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. novaisaline12@gmail.com;

²Mestre em Física, aluno de doutorado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. renzi.wesley@gmail.com;

³Mestre em Física, aluno de doutorado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. neusmar.jr@gmail.com;

⁴Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. edsonlaureto@gmail.com;

⁵Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. idias@uel.br;

⁶Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. jleonilduarte@gmail.com;



Thin films of poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-thiophene] deposited on ITO by the Langmuir–Schaefer and Langmuir–Blodgett techniques

Danielly Cristina Bento¹ · Camila Gouveia Barbosa² · Lucas Kaique Martins Roncaselli³ · Wesley Renzi⁴ · José Leonil Duarte⁴ · Clarissa de Almeida Olivati³ · Laura Oliveira Péres² · Henrique de Santana¹

Received: 19 September 2016 / Accepted: 31 October 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract The copolymer, poly[(9,9-dioctylfluorene)-co-thiophene] (PDOF-co-Th), prepared by the Suzuki reaction, was deposited as thin films on ITO substrates using the Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer techniques. The optical properties of the films were studied by UV–Vis reflectance, photoluminescence and time-resolved photoluminescence, and the electrical properties by electrochemical impedance spectroscopy as a function of film thickness. Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) were also used with the aim of elucidating the interactions between layers and the morphology of the PDOF-co-Th thin films at the interface with the ITO. The absorption and emission spectra showed shifts and alterations in the intensities of the bands as a function of film thickness, related to the formation of aggregates and increases in the radiation self-absorption effect. The Nyquist and Bode phase diagrams revealed that the charge transfer process at the ITO/PDOF-co-Th/electrolyte interfaces was enhanced as the number of layers increased. Raman spectra of monolayer films revealed a preferential interaction between the fluorine rings and the electrode surface that was not strong enough to alter the optical and electrical properties of the copolymer. However, as shown in the AFM images of the PDOF-co-Th film

surfaces, there is an increase in roughness and compaction that proves that the material agglomerates as the number of layers increases, suggesting that the thiophene rings also come closer together on the substrate surface, enhancing the charge transfer process at this interface.

1 Introduction

Several studies to determine the optical and electrical properties of the π -conjugated polymers with the aim of using these materials as active layers in solar cells, OLEDs, and electrochromic devices have been reported in the literature [1–6]. A major challenge in these studies is achieving efficient luminescence combined with high mobility, structural control and stability, all desired properties in polymeric films [5, 7]. Various techniques have been utilized to deposit conjugated homopolymers and copolymers in order to study the properties of the interfaces.

To improve optical, electrical, magnetic and other properties, new deposition techniques have been developed, including the Langmuir technique used to study monolayers in the aqueous subphase (Langmuir films) and the transfer of this film in a controlled and organized manner to various solid substrates, producing Langmuir–Blodgett (LB) and Langmuir–Schaeffer (LS) films. The Langmuir–Schaeffer technique is used on rigid monolayers, because transfer by the Langmuir–Blodgett technique is impaired, and only a few layers can be transferred without using phospholipids [8, 9].

The many advantages provided by these techniques include the possibility of obtaining organized films with controlled thickness, which is very important if these films are to be used in optoelectronic applications, in which thickness control and reproducibility affect the efficiency of the devices [10–12].

✉ Henrique de Santana
hensan@uel.br

¹ Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil

² Laboratório de Materiais Híbridos, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brazil

³ Faculdade de Ciência e Tecnologia (FCT), UNESP, Presidente Prudente, SP 19060-900, Brazil

⁴ Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR 86051-990, Brazil



Photoinduced dedoping in electrochemically synthesized P3HT films

Ricardo Vignoto Fernandes¹ · Flavio Franchello¹ · Danielly Cristina Bento² · Wesley Renzi¹ · José Leonil Duarte¹ · Henrique de Santana² · Edson Laureto¹

Received: 16 March 2018 / Accepted: 22 May 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

The optical properties of electrochemically synthesized P3HT films were studied. After the synthesis, the samples were divided into two groups: as prepared (P3HT-E) and the chemically reduced (dedoped) in a basic medium (P3HT-D). These films were characterized by photoluminescence (PL), Raman and photoluminescence time decay techniques. Comparing the PL spectra of the films, it is noted that P3HT-D has a higher PL intensity. The films were exposed to a continuously incident 405 laser and the PL spectra were monitored every 10 min. For both samples, the photoluminescence intensity along the photo-irradiation showed an increase, although the P3HT-E sample presented a greater increase. Regarding the Raman spectra before and after the photo-irradiation, it was noticed that for P3HT-D there were no changes, whereas P3HT-E showed significant changes. The Raman spectrum of P3HT-E sample at the photo-irradiated point was very similar to the Raman spectrum of P3HT-D. Thus, it was proposed that laser irradiation induces a reduction process similar to chemical reduction. Although both processes lead to an increase in the PL intensity, there is a difference in the position of the emission bands. Unlike chemical doping, the photoreduction does not remove the charge transfer complexes of the polymer matrix, but only breaks their bond with the backbone chain. From the data of PL decay, it was observed that in the film P3HT-E, there was a predominance of longer times, evidencing the presence of barriers for the energy transfer, while, for the P3HT-D, the contribution of shorter decay times predominates, evidencing a greater energy transfer between the chains.

1 Introduction

In the last decade, researches involving organic materials for application in electronics has gotten much attention, due to some specific characteristics as: easier film processing techniques, lower processing costs, flexible devices, huge diversity of materials, and others [1–4].

Poly (3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) is one of the more studied materials for electronic device applications due its favourable optical and electrical properties. However, this material has been used in the pristine form (dedoped) in the majority of the works, when it is obtained by chemical synthesis. Only few works analyse it in a non-pristine form (doped). This doped P3HT can be produced by electrochemical polymerization, using the monomers of the material.

The optical properties of the electrochemical P3HT (which has partially dedoped species) have been reported in the literature [5, 6]. Also, other papers have applied this technique for the production of various P3ATs derivatives [7–9].

In this work, polymeric films of P3HT produced by electrochemical deposition were studied. After the deposition process, the films were called “as prepared” and had high free charge concentration, due to the high electrolyte concentration on the polymeric chain. It is possible to obtain the film in the pristine form if the as-prepared film undergoes a treatment of dedoping (reduction) by a chemist [10]. Both as-prepared and chemically reduced films were analyzed by photoluminescence (PL), Raman and emission decay time techniques. The PL of these films was monitored, measuring every 10 min, with a continuous laser incidence. The photo-irradiation increased the PL intensity for both films, but it was more evident in the as-prepared film. To verify possible chemical changes caused by the laser photo-irradiation, a series of Raman measurements were performed on different points of the sample: on the irradiation spot and near and outside of it. These measurements show that the

✉ Ricardo Vignoto Fernandes
ricardovignoto@gmail.com

¹ Department of Physics, Universidade Estadual de Londrina, Londrina 86057-970, Brazil

² Department of Chemistry, Universidade Estadual de Londrina, Londrina 86057-970, Brazil

Nonradiative Energy Transfer between Porphyrin and Copolymer in Films Processed by Organic Solvent and Water-Dispersible Nanoparticles with Photovoltaic Applications

Luana Cristina Wouk de Menezes,[†] Wesley Renzi,[‡] Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori,^{†,§} Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira,[†] Fredrik von Kieseritzky,^{||} José Leonil Duarte,[‡] and Lucimara Stolz Roman^{*,†}

[†]Department of Physics, Federal University of Paraná, P.O. Box 19044, 81531-990 Curitiba, Paraná, Brazil

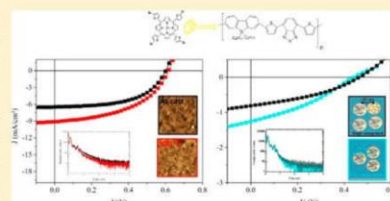
[‡]Department of Physics, State University of Londrina, P.O. Box 10011, 86057-970 Londrina, Paraná, Brazil

[§]Materials Theory Division, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, 75121 Uppsala, Sweden

^{||}Arubedo AB, Slottsbacken 8, 111 30 Stockholm, Sweden

Supporting Information

ABSTRACT: In organic photovoltaic (OPV) devices, one way to increase light harvesting is to combine materials with complementary absorptions. However, the physical properties behind this process, such as Förster resonance energy transfer (FRET), remain elusive. A mixture of the metalloporphyrin Zn(SBrTTP) and the donor–acceptor copolymer PSiF-DBT in films processed by organic solvent and water-soluble nanoparticles was investigated, and the energy-transfer rate was correlated to the bilayer of an OPV device with a fullerene derivative (C₇₀). Using steady-state and time-resolved emission studies, the FRET from the porphyrin to the copolymer was observed and found to be highest in the film processed by organic-solvent treatment at 100 °C. The devices processed by organic solvents showed superior performance to blended materials when treated at 100 °C, increasing the current without reducing open-circuit voltage. In nanoparticle systems, we observed that, with a smaller distance between the materials, higher FRET is performed. The device's performance showed higher current as the materials were closer together. To go beyond materials with complementary absorption, the optimization of energy transfer between them might be a promising way to increase charge generation in photovoltaic devices with different morphologies.



INTRODUCTION

Conjugated organic materials have been widely studied as semiconductor layers in optoelectronic devices. Their relatively low-cost manufacturing over inorganics as well the chemical versatility in their molecular design allow a variety of organic materials with tailored properties. In addition, features such as easy manufacturing and film flexibility for large-area coating make such materials attractive for devices with various designs and applications.^{1,2} The high absorption coefficient of the organic semiconductor enables this technology to be used to harvest solar energy. Progress on organic photovoltaic devices (OPV) has been achieved by several research groups in recent years.^{3–9} The power conversion efficiency (PCE) has been increasing as a result of a better understanding of photocurrent generation in OPV devices, pushing the efficiency over 13%.⁴ Therefore, comprehending the photoconversion mechanism and the influence of physical properties upon the performance of solar cells has been adopted as a strategy to achieve more efficient devices.³

One way to improve photovoltaic performance is to increase the number of excitons generated in the active layer. This can

be achieved by broadening the absorption spectra of organic semiconductors, for example, by using the donor–acceptor (D–A) copolymerization strategy.^{10,11} In D–A copolymers, intramolecular charge transfer (ICT) is observed, resulting in a low-band-gap material (LBG) together with a more planar configuration, enhancing the π -electron delocalization along the conjugated backbone.¹¹ ICT consequently influences the absorption profile, promoting a red shift in the π – π^* band and giving rise to a new absorption band corresponding to ICT between the moieties.^{12–14}

Another successful strategy to improve photon harvesting is the mixture of different materials with complementary absorptions. Besides the use of nonfullerene acceptors,¹⁵ ternary-device structures have also been intensively deployed to improve solar-spectral absorption.^{5,8,16} The ternary approach uses two electron donors and one acceptor or one donor and two electron acceptors, which comprise a single absorber layer;

Received: January 12, 2018

Revised: February 17, 2018

Published: February 20, 2018