



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUANA CRISTINA WOUK

**CONTROLE DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM
POLÍMEROS CONJUGADOS PARA OBTENÇÃO DE
EMISSÃO BRANCA**

Londrina

2014

LUANA CRISTINA WOUK

**CONTROLE DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM
POLÍMEROS CONJUGADOS PARA OBTENÇÃO DE
EMISSÃO BRANCA**

Dissertação 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 Mestre
em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jose Leonil Duarte

Londrina

2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

W938c Wouk, Luana Cristina.
Controle da transferência de energia em polímeros conjugados para obtenção de
emissão branca / Luana Cristina Wouk. – Londrina, 2014.
87 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Ótica – Teses. 2. Polímeros conjugados – Teses. 3. Diodos emissores de luz –
Teses. 4. Polímeros – Propriedades óticas – Teses. 5. Energia – Transferência –
Teses. I. Duarte, José Leonil. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de
Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 535

LUANA CRISTINA WOUK

**CONTROLE DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM
POLÍMEROS CONJUGADOS PARA OBTENÇÃO DE
EMISSÃO BRANCA**

Dissertação 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 Mestre
em Física.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marco Aurelio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR/Londrina

Prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR/Curitiba

Londrina, 24 de março de 2014.

À Deus, à minha família e à todos que contribuíram para meu desenvolvimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pelo amor incondicional, pela fortaleza nas horas difíceis, e por todas as oportunidades que permite a mim, mesmo não sendo merecedora.

À minha família, pelo carinho e ensinamentos dados a mim desde criança.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Leonil Duarte, pelo aceite, dedicação, ensino, atenção e amizade durante esses rápidos dois anos de mestrado.

Ao Prof. Dr. Jeferson Ferreira de Deus, e ao LaPPS pelo fornecimento dos polímeros utilizados nesse trabalho e pelas discussões sobre os resultados.

Ao Laboratório de Filmes Finos e Materiais pelo uso de equipamento e técnicas de deposição de filmes finos, e aos seus integrantes pela dedicação.

Ao Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuários da PROPPG pela utilização de equipamento.

Ao Flávio Franchello e Wesley Renzi, pela colaboração no trabalho e auxílio nas medidas realizadas.

Aos colegas de laboratório, e integrantes do grupo de óptica e optoeletrônica, pela amizade, troca de experiências, ajuda e paciência às várias dúvidas durante esse período.

Aos novos amigos que adquiri nessa caminhada, pelo convívio e companheirismo que serão válidos para toda a vida.

Aos amigos que mesmo distantes, permaneceram presentes na minha vida.

À Camila pela parceria nos estudos e por ser meu porto seguro. À Marcia pela convivência e amizade.

À Helen e ao Paulo Cezar pelo carinho, atenção e toda a ajuda fornecida a mim durante a permanência em Londrina.

À CAPES pela bolsa de estudos.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

WOUK, Luana Cristina. **Controle da transferência de energia em polímeros conjugados para obtenção de emissão branca.** 2014. Dissertação de Mestrado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

O diodo orgânico emissor de luz (OLED) tem atraído considerável atenção devido ao baixo custo, tempo de resposta rápido, maleabilidade, entre outros. Os dispositivos que emitem luz branca (WOLEDs) podem ser usados para iluminação como substituição de lâmpadas incandescentes e fluorescentes. A cor branca é definida pela CIE, por meio de diagrama de cores, com o par de coordenadas X e y dado por 0,33 e 0,33. Uma maneira de ter emissão branca é através de blendas (misturas) de sistemas do tipo doador - aceitador. Neste trabalho foram feitas blendas de três polímeros, a fim de ter emissão cobrindo todo o espectro visível. Primeiro, foi estudada a transferência de energia entre os dois polímeros, LaPPS 10 (doador) e LaPPS 16 (aceitador), em busca da concentração relativa ideal para ter emissão de ambos, semelhantes. As concentrações das blendas foram entre 10% e 0,1% de aceitador, as quais foram estudadas utilizando as técnicas de absorção e fotoluminescência (com excitação em 370 nm). Com a concentração de aceitador reduzida na blenda, verificou - se um aumento na emissão do doador. A proporção de doador e aceitador na blenda com 0,5% de LaPPS 16 foi a escolhida para fazer a blenda com três polímeros. Inserindo o polímero emissor no vermelho foram feitas blendas, LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO - PPV, com várias concentrações de MDMO - PPV (5%, 2%, 1% e 0,5%). Com a redução de MDMO - PPV na blenda, a emissão ficou mais próxima do branco. A fotoluminescência da blenda com 2% teve coordenadas mais próximas do par (0,33; 0,33). Em seguida, foi preparado um dispositivo orgânico emissor de luz (OLED) simples com as blendas dos três polímeros. Apenas os dispositivos com as blendas de 2% e 0,5% funcionaram. Ao realizar a caracterização do dispositivo, nota - se que os dispositivos começam a luminescer com 14 V e 20 V para as blendas com 2% e 0,5% de MDMO - PPV, respectivamente. Com esses dispositivos, foram feitas medidas de eletroluminescência. Notou - se uma diferença espectral entre a fotoluminescência e a eletroluminescência. Essa diferença foi atribuída principalmente à diferença na maneira de como se dá a excitação nos dois casos, à diferença na morfologia dos filmes e à formação de aglomerados nos polímeros.

Palavras - chave: Polímeros semicondutores, transferência de energia, dispositivos eletroluminescentes, OLED.

WOUK, Luana Cristina. **Control of energy transfer in conjugated polymers to obtain white emission**. 2014. Dissertação de Mestrado (Pós - Graduação em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

The organic light emitting diodes (OLEDs) have attracted considerable attention due to low cost, low input voltage, fast response time, malleability, compatibility to flexible substrates, and also emission in several colors. The organic devices which emit white light (WOLEDs) have attracted attention because they can be used to lighting, replacing incandescent and fluorescent lamps. The white color is defined by the CIE, through a chromatic diagram, with the pair X and y designated by 0,33. The white light is the emission across all the visible spectrum. A way to achieve this is through blends of donor - acceptor systems. In this work we have used 3 polymers in order to have emission covering the whole visible spectrum. Firstly we have studied the energy transfer between the first two polymers (LaPPS 10: LaPPS 16), searching for the ideal relative concentration to have the 2 polymers emitting similar intensities. The polymers were dissolved in chloroform, with concentration of 0,2 mg/mL. Next, blends with 10%, 5%, 2%, 0,5%, 0,2% and 0,1% of guest were made. Again, measurements of absorbance and photoluminescence were performed (excitation at 370 nm). The two polymers can be used to emit light in the blue and green, through partial energy transfer. With the reduced acceptor concentration in the blend, there was an increase in the emission of the donor. In the blend of 0,5%, there was emission by both host and guest. With the third polymer, blends LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO - PPV were made, with various concentrations of MDMO - PPV (5%, 2%, 1% and 0,5%), but keeping the proportion of the first two polymers. The emission more approximated of the white point was obtained with 2% of concentration of the red polymer. Next, an OLED device with blend of the three polymers was made. Just devices with the blends 2% and 0,5% of MDMO - PPV start on. The devices start on with 14 V and 20 V for the blends with 2% and 0,5%, respectively. The spectral electroluminescence and photoluminescence are different. The spectral electroluminescence is more intense at longer wavelengths. The distinction is associated to the source of excitation, morphology of films and formation of agglomerates.

Keywords: Conjugated polymer, energy transfer, donor - acceptor, OLED.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Exemplos de polímeros conjugados. _____ | 18 |
| Figura 2.2 - Esquema mostrando os três orbitais híbridos (no plano horizontal) e o orbital p_z (perpendicular) na hibridização do tipo sp^2 . _____ | 19 |
| Figura 2.3 - Representação das ligações σ e π , entre os Carbonos. _____ | 20 |
| Figura 2.4 - A sobreposição dos orbitais atômicos sp^2 e p_z , formam a ligação dupla, com quatro novos orbitais moleculares, $\sigma - \sigma^*$ e $\pi - \pi^*$. _____ | 21 |
| Figura 2.5 - Ligações (a) e transições eletrônicas para o formaldeído (b). _____ | 22 |
| Figura 2.6 - Energia potencial em função do vetor de onda do elétron livre (a) e em função do vetor de onda para um elétron de Bloch em uma rede linear monoatômica, com constante de rede a (b). _____ | 23 |
| Figura 2.7 - Representação esquemática das bandas de valência (BV) e condução (BC) para condutor, isolante e semicondutor. _____ | 23 |
| Figura 2.8 - Ilustração da dimerização da cadeia _____ | 24 |
| Figura 2.9 - Distinção entre estados singletos e tripletos. _____ | 26 |
| Figura 2.10 - Representação esquemática do princípio de Franck - Condon. _____ | 27 |
| Figura 2.11 - Diagrama da energia potencial com transições verticais (pricipio Franck - Condon). _____ | 28 |
| Figura 2.12 - Absorção do PDHF. _____ | 28 |
| Figura 2.13 - Diagrama de Perrin - Jablonski mostrando as formas de desativação da excitação eletrônica _____ | 29 |
| Figura 2.14 - Esquema da energia do doador e do aceitador mostrando as transições eletrônicas e a ilustração da sobreposição entre os espectros de absorção e emissão. __ | 31 |
| Figura 2.15 - Representação esquemática da transferência de energia (a) tipo Föster e (b) tipo Dexter. _____ | 32 |
| Figura 2.16 - Esquema de um dispositivo polimérico emissor de luz. _____ | 35 |
| Figura 2.17 - Esquema de níveis energéticos em um dispositivo emissor de luz. _____ | 35 |
| Figura 2.18 - Ilustração da emissão de luz em um OLED _____ | 36 |
| Figura 2.19 - Experimento do tri - estímulo. _____ | 37 |
| Figura 2.20 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931. _____ | 38 |
| Figura 3.1 - Estrutura química do fluoreno. _____ | 39 |
| Figura 3.2 - Estrutura química da bifenila _____ | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.3 - Estrutura química do LaPPS 10 _____ | 41 |
| Figura 3.4 - Estrutura química do LaPPS 16 _____ | 42 |
| Figura 3.5 - Estrutura química do MDMO - PPV _____ | 43 |
| Figura 3.6 - Representação esquemática para construção do dispositivo emissor de luz. ____ | 45 |
| Figura 3. 7 - Fotografia do equipamento UV - 2600 Shimadzu a) e esquema óptico do sistema b). _____ | 46 |
| Figura 3.8 - Esquema da fonte de excitação utilizada. _____ | 47 |
| Figura 3.9 - Esquema experimental para fotoluminescência utilizando a fonte de excitação descrita na seção 3.3.2 (1), espectrofotômetro Ocean Optics 2000+ (2) e um computador para coleta dos dados (3). _____ | 48 |
| Figura 3.10 - Esquema da técnica de fotoluminescência com Laser: 1 - Refrigeração do laser, 2 - Controlador do Laser, 3 - Laser de Ar ⁺ , 4 - Prismas, 5 - Filtros de densidade neutra, 6 -Criostato, 7 -Amostra, 8- Lente focalizadora, 9 - Espectrômetro Ocean Optics 2000+, 10 - Computador para aquisição de dados. _____ | 49 |
| Figura 3.11 - Curva de correção do espectrofotômetro Ocean Optics USB2000 _____ | 50 |
| Figura 3.12 - Esquema experimental da PLE: 1 - Fonte de excitação (descrita na seção anterior), 2 - <i>Chopper</i> , 3 - Monocromador de detecção, 4 - Fotodetector (ou Fotomultiplicadora), 5 - <i>Lock - In</i> , 6 - Sistema computacional para aquisição de dados. _____ | 51 |
| Figura 3.13 - Esquema experimental para caracterização I X V dos OLEDs. SourceMeter Keithley 2400(1) Criostato e amostra (2), Computador para aquisição dos dados (3) ____ | 52 |
| Figura 3.14 - Esquema experimental para medidas de eletroluminescência. SourceMeter Keithley 2400 (1), Criostato e amostra (2), Lente focalizadora (3), Espectrômetro Ocean Optics 2000+ (4), Computador para aquisição de dados (5) _____ | 52 |
| Figura 3.15 - Planilha utilizada para cálculo da coordenada CIE. _____ | 53 |
| Figura 4.1 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha contínua) do LaPPS 10. ____ | 54 |
| Figura 4.2 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha contínua) do LaPPS 16. ____ | 55 |
| Figura 4.3 - Espectros normalizados de absorção (pontilhado) e PL (linha contínua) dos filmes de LaPPS 10 e LaPPS 16 sobre o quartzo, excitados em 370 nm, obtidos à temperatura ambiente (T = 300 K). _____ | 56 |
| Figura 4.4 - Espectro de excitação do LaPPS 10 e LaPPS 16 em filme. _____ | 56 |
| Figura 4.5 - Espectro da fotoluminescência das blendas LaPPS 10: LaPPS 16 com concentrações de aceitador a) 10%; b) 5%; c) 2%; d) 0,5%; e) 0,2%; f) 0,1%. _____ | 57 |
| Figura 4.6 - Espectro da fotoluminescência das blendas LaPPS 10: LaPPS 16, excitadas em 370 nm com concentrações de aceitador variando entre 10% e 0,1%. _____ | 58 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.7 - Intensidade integrada das blendas LaPPS 10 : LaPPS 16 em função da concentração de aceitador (10% a 0,1%) _____ | 59 |
| Figura 4.8 - Imagem das blendas com a) 10%; b) 5%; c) 2%; d) 0,5%; e) 0,2%; f) 0,1% de LaPPS 16 excitados em 370 nm. _____ | 60 |
| Figura 4.9 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha) do MDMO - PPV _____ | 61 |
| Figura 4.10 - Foto da emissão do MDMO - PPV. _____ | 61 |
| Figura 4.11 - Emissão da blenda ternária LaPPS10 : LaPPS16 : MDMO - PPV, variando a concentração de MDMO - PPV na blenda a) 5% b) 2% c) 1% d) 0,5% _____ | 62 |
| Figura 4.12 - Espectro de emissão das blendas ternárias. _____ | 63 |
| Figura 4.13 - Fotos das blendas a)5% b)2% c)1% d)0,5% de MDMO - PPV _____ | 64 |
| Figura 4.14 - Intensidade integrada em função da concentração de aceitador na blenda ternária. _____ | 65 |
| Figura 4.15 - Coordenadas X e y do diagrama de cromaticidade para as blendas ternárias, em função da concentração do polímero emissor no vermelho (MDMO - PPV). _____ | 66 |
| Figura 4.16 - Níveis de energia no OLED. _____ | 67 |
| Figura 4.17 - Caracterização elétrica ($I \times V$) na amostra de 2% de MDMO - PPV _____ | 68 |
| Figura 4.18 - Espectro de eletroluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV. _____ | 69 |
| Figura 4.19 - Espectro de PL (linha contínua) e EL (traços) da blenda ternária com 2% de MDMO - PPV _____ | 70 |
| Figura 4.20 - Espectros de eletroluminescência para a blenda com 2% de MDMO - PPV variando a tensão de 14 V a 22 V . _____ | 71 |
| Figura 4.21 - Razão entre os picos 550 nm e 425 nm para cada tensão aplicada _____ | 72 |
| Figura 4.22 - Fotografia da eletroluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV _____ | 73 |
| Figura 4.23 - Caracterização elétrica ($I \times V$) na amostra de 0,5% de MDMO - PPV _____ | 74 |
| Figura 4.24 - Espectro de eletroluminescência, a 24 V, para a blenda ternária com 0,5% de MDMO - PPV. _____ | 75 |
| Figura 4.25 - Espectros de eletroluminescência das blendas com 2% de MDMO - PPV (tracejado) e com 0,5% de MDMO - PPV (contínuo). _____ | 75 |
| Figura 4.26 - Espectros de eletroluminescência (linha contínua) e fotoluminescência (linha tracejada) da blenda com 0,5% de MDMO - PPV. _____ | 76 |

lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Concentração dos polímeros nas blendas LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO - PPV ... | 44 |
| Tabela 2 - Coordenadas CIE da fotoluminescência das blendas ternárias..... | 65 |
| Tabela 3 - Coordenadas CIE da fotoluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV. | 72 |
| Tabela 4 - Coordenadas CIE da fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) da blenda com 2% de MDMO - PPV. | 73 |
| Tabela 5 - Coordenada CIE dos dispositivos com diferentes concentrações das blendas..... | 76 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-------------------|--|
| ΔE | Variação 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 |
| CI | Conversão interna |
| CIE | <i>Commission Internationale de l'Éclairage</i> (Comissão Internacional l'Éclairage) |
| CIS | Cruzamento intersistema |
| D | Doador no estado fundamental |
| D* | Doador no estado excitado |
| E | Energia |
| EL | <i>Eletroluminescence</i> (eletroluminescência) |
| eV | ElétronVolt |
| h | Constante de Planck |
| H | Hidrogênio |
| HOMO | <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais alto ocupado) |
| HTL | <i>Hole transport layer</i> (camada transportadora de buraco) |
| I | Intensidade |
| ITO | <i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de estanho dopado com índio). |
| IUPAC | <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada). |
| LaPPS | Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa |
| lm | Lúmens |
| LUMO | <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (orbital molecular mais baixo desocupado) |
| M | Multiplicidade |

| | |
|----------------|--|
| M | Momento de transição de dipolo magnético |
| MDMO - PPV | Poli((2 - methoxi - 5 - (3',7', - dimetiloxiloxi)) - 1,4 - phenileno vinileno) |
| nm | Nanômetro |
| n | Orbital não - ligante |
| OLEDs | <i>Organic Light Emitting Diodes</i> |
| OPV | <i>Organic Photovoltaic</i> |
| PA | Poliacetileno |
| PDHF | Poli (2,7 - 9,9' - dihexilfluorenodil) |
| PDHFPPV | Poli (9,9 - di - hexilfluorenodilvinileno - alt - 1,4 - fenilenevinileno) |
| PEDOT:PSS | poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) |
| PF | Polifluoreno |
| PL | <i>Photoluminescence</i> (fotoluminescência) |
| PPP | Poli - p - fenileno |
| PPV | Polifenileno vinileno |
| PPy | Polipirrol |
| PT | Politiofeno |
| ps | Picosegundos |
| RGB | <i>Red Green Blue</i> (Vermelho Verde Azul) |
| s | <i>Spin</i> |
| s, p | Orbitais atômicos |
| sp | Orbital hibridizado |
| S | <i>Spin</i> total |
| 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 |
| V | Volts |
| W | Watt |
| WOLED | <i>White Organic Light Emitting Diode</i> |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 - INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 18 |
| 2.1 - Polímeros conjugados..... | 18 |
| 2.1.1 - Definição..... | 18 |
| 2.1.2 - Química do carbono | 19 |
| 2.1.3 - Moléculas conjugadas..... | 20 |
| 2.2 - Estrutura eletrônica..... | 22 |
| 2.3 - Processos ópticos..... | 25 |
| 2.3.1 - Absorção | 27 |
| 2.3.2 - Emissão | 28 |
| 2.3.3 - Transferência de energia..... | 30 |
| 2.4 - Dispositivos eletroluminescentes | 34 |
| 2.4.1 - Características | 34 |
| 2.5 - Caracterização da luz branca | 36 |
| 3 - MATERIAIS E MÉTODOS | 39 |
| 3.1 - Materiais | 39 |
| 3.1.1 - Polímeros conjugados com unidades de fluoreno..... | 39 |
| 3.1.2 - LaPPS 10..... | 40 |
| 3.1.2 - LaPPS 16..... | 42 |
| 3.1.3 - MDMO - PPV | 43 |
| 3.2 - Preparação das amostras..... | 44 |
| 3.2.1 - Confecção do dispositivo..... | 45 |
| 3.3 - Métodos Experimentais de Medida | 46 |
| 3.3.1 - Absorção | 46 |
| 3.3.2 - Excitação..... | 47 |

| | |
|--|----|
| 3.3.3 - Fotoluminescência | 48 |
| 3.3.4 - Fotoluminescência de excitação | 50 |
| 3.3.6 - Medidas elétricas | 51 |
| 3.3.7 - Eletroluminescência..... | 52 |
| 3.3.8 - Coordenadas CIE | 53 |
| 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES | 54 |
| 4.1 - LaPPS 10 e LaPPS 16..... | 54 |
| 4.3 - Blenda LaPPS 10: LaPPS 16..... | 57 |
| 4.4 - MDMO - PPV..... | 61 |
| 4.5 - LaPPS10 : LaPPS16 : MDMO - PPV..... | 62 |
| 4.6 - Dispositivos eletroluminescentes (OLEDs)..... | 67 |
| 4.6.1 - Níveis de energia | 67 |
| 4.6.2 - Blenda com 2% de MDMO - PPV (97,51: 0,49: 2,00)..... | 68 |
| 4.6.3 - Blenda com 0,5% de MDMO - PPV (99,00:0,50:0,50)..... | 74 |
| 5 - CONCLUSÃO | 77 |
| 6 - PUBLICAÇÕES DO TRABALHO | 79 |
| 7 - TRABALHOS FUTUROS..... | 80 |

1 - INTRODUÇÃO

A lâmpada incandescente teve sua patente original em 1860 e um século e meio mais tarde, essa forma de iluminação ainda está presente na maioria dos lares. Devido ao fenômeno físico de incandescência, que é a emissão de luz devido ao aumento de temperatura, as lâmpadas perdem em eficiência principalmente porque grande parte da emissão dá - se no infra - vermelho. Cerca de apenas 5% da energia fornecida é convertida em luz visível, apresentando uma eficiência de 15 lm/W ¹.

As lâmpadas fluorescentes apresentaram grande potencial para substituir as lâmpadas incandescentes, operando a partir da luminescência de átomos, principalmente mercúrio. Mesmo tendo uma eficiência de 100 lm/W, a principal desvantagem da tecnologia é quanto ao impacto ambiental. As lâmpadas sendo descartadas de maneira indevida podem vir a prejudicar o meio ambiente ¹.

Com a descoberta das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados, com possibilidades eletro e fotoluminescentes, esses materiais tiveram um aumento de interesse da comunidade científica e industrial. Dispositivos emissores de luz apresentam várias aplicações, desde *displays* até na iluminação ²⁻⁴.

Os OLEDs (*Organic Light Emmiting Diodes*), assim como os demais dispositivos orgânicos, são tecnologias promissoras, pois possuem a vantagem de permitirem o desenvolvimento de dispositivos mais finos, leves, flexíveis, requerem menor energia, com menor custo de fabricação e proporcionarem mais brilho em comparação com telas de cristais líquidos ou de plasma ⁵⁻⁷.

Podem ser desenvolvidos OLEDs que emitam luz em qualquer comprimento de onda no espectro visível ⁸, mas os OLEDs que possuem emissão branca (WOLEDs) têm mais atenção, principalmente como possíveis substituintes das lâmpadas fluorescentes ^{1,9}.

Os WOLEDs, além de serem economicamente mais baratos, são ambientalmente recomendados, pois são constituídos de materiais orgânicos. Como se tem a possibilidade de construir WOLEDs em substratos de diferentes formas há a possibilidade de inovação no *design* da iluminação, podendo ser construído desde paredes que iluminem o ambiente todo de maneira homogênea, até iluminação a partir de pequenos objetos flexíveis ¹. Em 2012 um WOLED foi desenvolvido com 69 cm² e uma eficiência de 30 lm/W, superando uma lâmpada incandescente. Mas, em laboratório essa eficiência já atingiu 90 lm/W ¹⁰.

Para se ter emissão de luz branca, uma das maneiras é a soma das emissões simultâneas das três cores primárias: azul, verde e vermelho ¹¹.

Uma maneira de obter emissão em todo o espectro visível é através do controle da transferência de energia entre um doador e um ou mais aceitadores ¹². Seja por uma única camada (blendas) ^{13 - 16} ou multicamadas ¹⁷, vem - se utilizando como material emissor tanto moléculas quanto polímeros.

Entre os polímeros, os que chamam mais atenção são os que possuem unidades de fluoreno em sua composição ^{18 - 20}. Uma das principais características dos fluorenos para a fabricação de WOLED é a eficiente emissão na região azul/violeta.

Nesse trabalho estudamos a transferência de energia entre três polímeros, dois deles com fluoreno em sua composição, a fim de obter a emissão de luz branca. Primeiramente foram estudadas as propriedades ópticas e, em seguida, foi desenvolvido um dispositivo para análise da eletroluminescência das blendas.

Inicialmente, no capítulo 2 são apresentados alguns tópicos que revisam a teoria de polímeros conjugados, estrutura eletrônica e processos ópticos que ocorrem em tais materiais. Em seguida, no mesmo capítulo, é relatado uma breve explicação sobre o funcionamento de dispositivos eletroluminescentes, e como se caracteriza a luz branca. Tais conteúdos serão muito úteis para análise dos resultados. No capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados. Inicialmente, é apresentado um resumo sobre a característica dos polímeros que possuem unidades de fluoreno em sua composição, e as propriedades dos polímeros conjugados LaPPS 10, LaPPS 16 e MDMO - PPV, que foram utilizados nesse trabalho. Em seguida, é descrito a preparação das amostras e os métodos experimentais de medida. O capítulo 4 apresenta detalhadamente todos os resultados obtidos, mostrando a caracterização óptica das blendas e os resultados das medidas de eletroluminescência. A conclusão, publicações do trabalho são apresentados nos capítulos 5 e 6, respectivamente. As perspectivas que futuramente serão realizadas e que irão complementar este trabalho e as referências estão descritas nos capítulos 7 e 8.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo será discutida, de maneira geral, a teoria sobre os polímeros conjugados, os processos ópticos em tais materiais, a construção e funcionamento de dispositivos emissores de luz e o processo de caracterização da cor emitida. Esses aspectos abordados serão de suma importância para análise e discussão dos resultados experimentais.

2.1 - POLÍMEROS CONJUGADOS

2.1.1 - Definição

Polímeros, do grego *poli* (muito) e *mero* (parte), são macromoléculas em que há repetição de uma unidade, denominada mero. São compostos orgânicos que tem como principais elementos o carbono e o hidrogênio. Uma classe de polímeros em geral conhecida como *polímeros conjugados*, possui propriedades ópticas e elétricas que lhe conferem uma grande potencialidade para aplicação tecnológica. O polímero pode ser caracterizado como conjugado quando a cadeia principal apresenta alternância entre ligações duplas e simples. Na Figura 2.1 ²¹ estão algumas estruturas químicas de polímeros pertencentes à classe dos polímeros conjugados ^{21 - 23}.

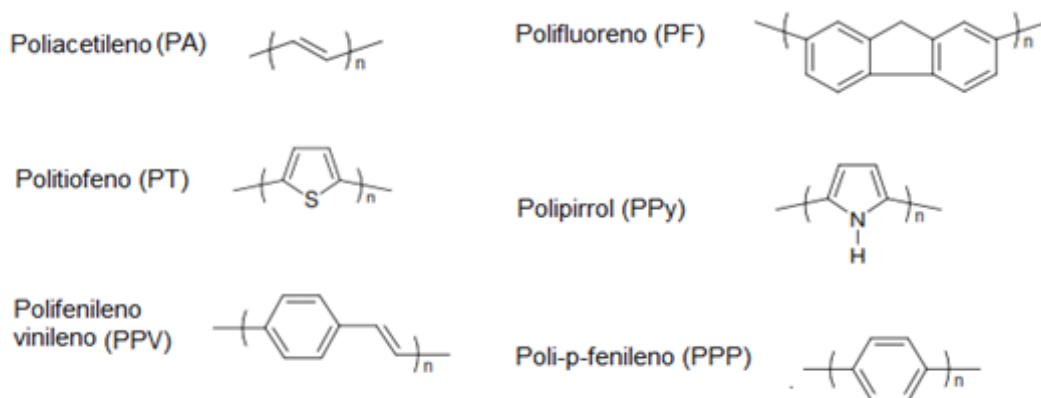


Figura 2.1 - Exemplos de polímeros conjugados.

O responsável pela alternância entre ligações simples e duplas na cadeia principal do polímero é o carbono. Para entender as propriedades químicas e físicas dos polímeros conjugados, faz - se necessário entender alguns conceitos da química do carbono.

2.1.2 - Química do carbono

O átomo de Carbono possui seis elétrons, dos quais dois deles estão preenchendo as camadas internas dos orbitais moleculares, interagindo fortemente com o núcleo. Com quatro elétrons na camada de valência, o carbono possui dois elétrons ocupando o orbital 2s e dois o orbital 2p (p_x e p_y). Como só dois elétrons estão desemparelhados, em princípio o carbono poderia realizar apenas duas ligações, mas, uma característica pertencente ao elemento (assim como ao nitrogênio, oxigênio, entre outros) é a capacidade do átomo de promover um elétron, e hibridizar seus orbitais. Isso possibilita aumentar o número de ligações e, conseqüentemente, a estabilidade molecular ²³.

A hibridização do carbono consiste na mistura, ou fusão, dos orbitais 2s e 2p ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$), formando novos orbitais, denominados híbridos, onde todos possuem o mesmo valor energético. Existem três hibridizações para o átomo de carbono: sp , sp^2 e sp^3 , dependendo de quantos orbitais p estão envolvidos na hibridização, sendo que cada tipo de hibridização forma moléculas com características diferentes ²⁴.

A hibridização do tipo sp^2 é a responsável pela presença das ligações duplas entre os carbonos. Nela, dois orbitais 2p se hibridizam com um orbital 2s, formando 3 novos orbitais com mesmo valor energético, que ficam dispostos no mesmo plano, formando um ângulo de 120° entre si. Em um plano perpendicular aos orbitais hibridizados, está o orbital p (mais energético) com um elétron, conforme visto na Figura 2.2 ^{21, 25}.

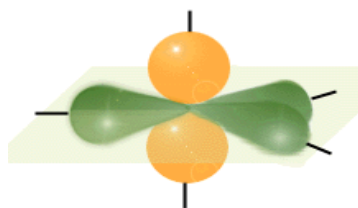


Figura 2.2 - Esquema mostrando os três orbitais híbridos (no plano horizontal) e o orbital p_z (perpendicular) na hibridização do tipo sp^2 .

Em uma molécula de eteno ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), por exemplo, cada orbital híbrido forma uma ligação σ com os hidrogênios e com outro orbital híbrido do carbono vizinho. O orbital p_z remanescente forma a ligação π ²¹. Na Figura 2.3 são mostradas as ligações σ (mesmo eixo), e a ligação π (paralela).

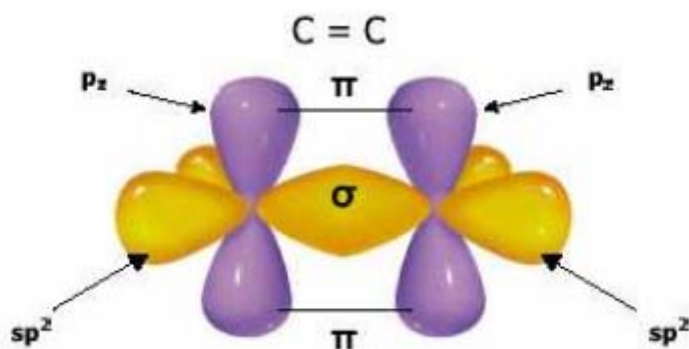


Figura 2.3 - Representação das ligações σ e π , entre os Carbonos.

A ligação π entre os orbitais p aparece apenas nas hibridizações do tipo sp e sp^2 . A principal característica dos polímeros conjugados são as ligações (3 σ e 1 π) de cada átomo de carbono que compõe a estrutura principal do polímero, podendo a ligação entre dois carbonos ser simples (σ) ou dupla ($\sigma + \pi$).

O surgimento da alternância das ligações simples e duplas é devido às configurações eletrônicas. Tal alternância é denominada conjugação e é o que caracteriza o polímero conjugado.

2.1.3 - Moléculas conjugadas.

Nas ligações moleculares, apenas os orbitais atômicos dos elétrons de valência têm influência na estabilidade molecular. Na formação da molécula, os orbitais atômicos deixam de existir e dão origem aos orbitais moleculares. Os orbitais moleculares são obtidos pela combinação da função de onda dos orbitais atômicos.

Um orbital molecular σ pode ser formado tanto por dois orbitais atômicos s , quanto por um orbital atômico s e um p (ou um orbital híbrido), ou dois orbitais atômicos p (ou orbitais híbridos) colineares. A ligação assim formada é chamada de ligação σ . Um orbital

molecular π é formado por dois orbitais atômicos p sobrepostos lateralmente, e a ligação formada é chamada π ²².

Em uma ligação, a interação entre os átomos gera degenerescência entre os orbitais, onde as sobreposições construtivas das funções de onda formam os orbitais ligantes (π , σ) e as destrutivas, os orbitais anti ligantes (π^* , σ^*) ^{26,27}.

A sobreposição construtiva, ou em fase, das funções de onda, que ocorre entre a ligação dos orbitais paralelos, possui energia potencial maior que a do orbital molecular σ . Por outro lado, quando a sobreposição é destrutiva, ou fora de fase, o orbital molecular σ^* possui energia potencial maior do que a do π^* ²⁸. Na Figura 2.4 ²⁹ é mostrada a situação para uma ligação dupla entre os átomos de carbono.

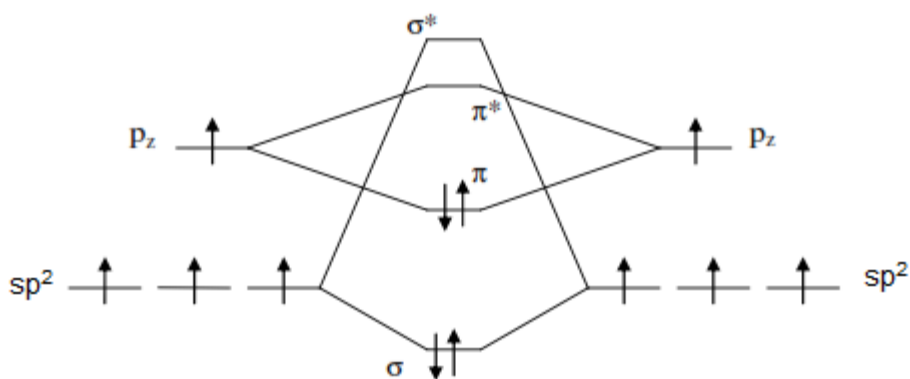


Figura 2.4 - A sobreposição dos orbitais atômicos sp^2 e p_z , formam a ligação dupla, com quatro novos orbitais moleculares, σ - σ^* e π - π^* .

Como a energia para excitar um elétron que está no orbital σ para o seu correspondente anti ligante é muito alta, as propriedades ópticas são determinadas pelas transições entre os orbitais π - π^* ³⁰.

Algumas moléculas, como oxigênio, nitrogênio ou enxofre, possuem elétrons não ligantes em sua estrutura. Os orbitais correspondentes a esses elétrons são chamados de orbitais n , ou orbitais não ligantes.

Em uma molécula de formaldeído, por exemplo, devido ao par isolado de elétrons do oxigênio, e a ligação dupla entre o carbono e o oxigênio, há formação dos três tipos de orbitais. As possíveis transições para uma molécula de formaldeído, que apresenta orbitais σ , π e n , são ilustradas na Figura 2.5 ²².

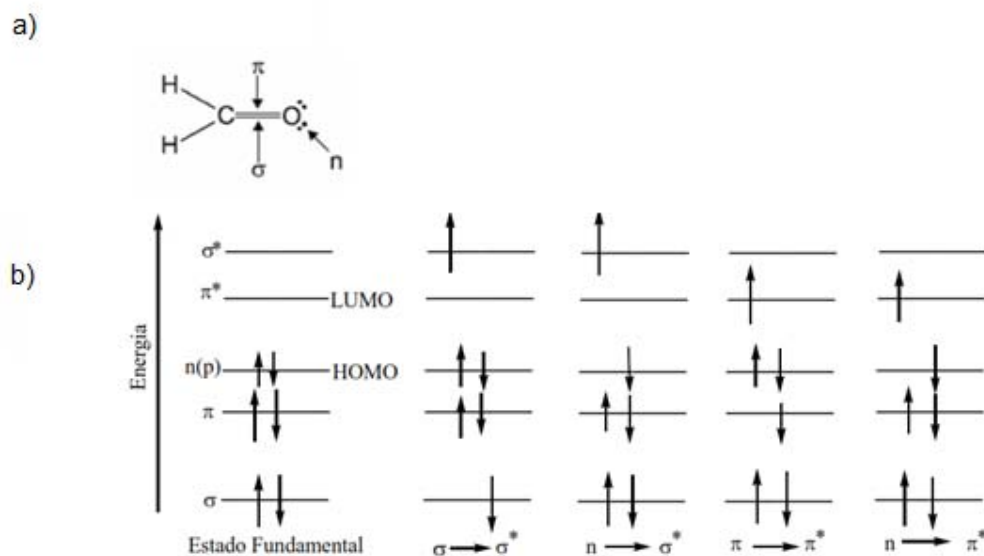


Figura 2.5 - Ligações (a) e transições eletrônicas para o formaldeído (b).

A energia das transições eletrônicas é geralmente na seguinte ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

2.2 - ESTRUTURA ELETRÔNICA

Em sólidos inorgânicos, os orbitais dos átomos ou íons interagem entre si, de forma que não se pode observar os níveis energéticos isoladamente, apenas sob forma conjunta de bandas de energia. As características das bandas dependem da natureza química e das distâncias entre os átomos envolvidos. Os níveis mais altos ocupados são designados banda de valência (BV), e os mais baixos não ocupados, banda de condução (BC) ³¹.

Analisando a teoria de bandas para o caso unidimensional, quando o elétron está livre, ou seja, quando não possui potencial periódico, os níveis de energia são contínuos para k (Figura 2.6 (a)). Porém, para o modelo de Bloch, com a presença do potencial periódico unidimensional, há uma descontinuidade da função no limite da zona de Brillouin, e surge uma faixa proibida de energia entre as bandas, chamada *gap*. Assim, para promover o elétron a uma banda mais elevada, é necessário fornecer uma determinada quantidade de energia

maior que o *gap*. Em uma rede linear com constante de rede a , o *gap* forma - se em $k=\pm n\pi/a$, para valores inteiros de n , conforme é apresentado na Figura 2.6 (b) ³¹.

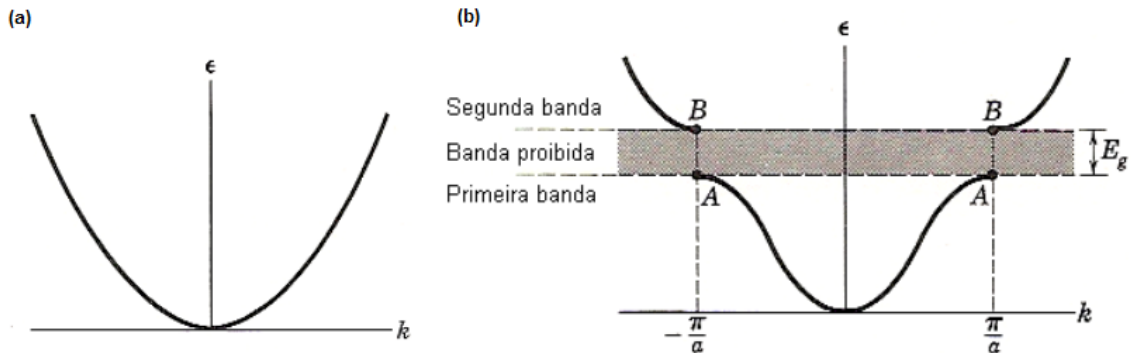


Figura 2.6 - Energia potencial em função do vetor de onda do elétron livre (a) e em função do vetor de onda para um elétron de Bloch em uma rede linear monoatômica, com constante de rede a (b).

A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *gap*. Dependendo do valor do *gap*, o material é classificado como isolante, semicondutor ou condutor. Uma representação esquemática da natureza elétrica dos sólidos em função do *gap* é apresentada na Figura 2.7. Quando a banda de valência é totalmente preenchida e o tamanho da lacuna (*gap*) é superior a ~ 4 eV, o sólido é considerado um isolante. Sob as mesmas condições, mas com *gap* menor que 4 eV é considerado semicondutor. Quando há sobreposição das duas bandas, isto é, não havendo clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, tem - se um sólido condutor ^{29, 31}.

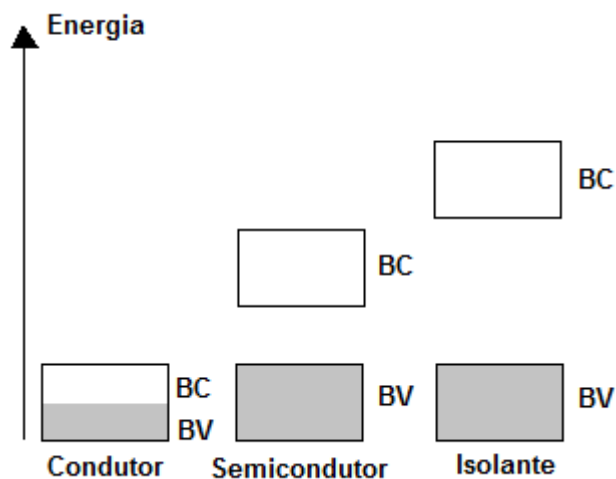


Figura 2.7 - Representação esquemática das bandas de valência (BV) e condução (BC) para condutor, isolante e semicondutor.

Quando átomos são aproximados, um nível de energia é desdobrado em dois níveis de energia distintos (ligante e antiligante) e, conforme diminui a distância dos átomos, a separação entre os níveis aumenta³². Segundo o princípio de Pauli, não pode haver mais de um elétron ocupando o mesmo estado quântico³². Assim, em cada nível eletrônico há dois elétrons com *spin* diferentes. No caso dos polímeros conjugados, tendo como exemplo o *trans* - poliacetileno que é constituído por carbono e hidrogênio (Figura 2.1), há apenas um elétron π por carbono. De tal modo, tem - se uma banda semi preenchida, ou seja, o poliacetileno deveria comportar - se como metal³³. Porém, não é isso que acontece³⁴.

Como o comprimento das ligações simples e duplas é diferente, conforme a Figura 2.8, desta forma, o parâmetro de rede direta se torna o dobro e a zona de Brillouin se reduz a metade³³. Isso faz com que se tenha a divisão da banda π semi preenchida em duas novas bandas: uma completamente preenchida (π) e outra desocupada (π^*).

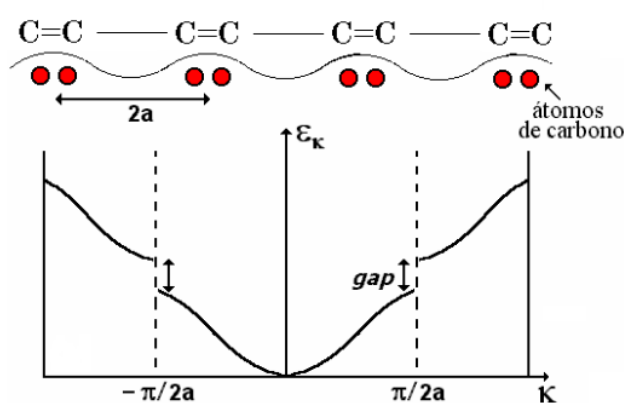


Figura 2.8 - Ilustração da dimerização da cadeia

Portanto, a alternância de ligações simples e duplas provoca uma descontinuidade entre as bandas π e π^* , fazendo com que o *trans* - poliacetileno tenha um *gap* de 1,5 eV, e, assim, com características semicondutoras^{35,36}.

Para os materiais em que existe conjugação, como é o caso dos polímeros conjugados, não há formação de rede, apenas uma analogia é feita. A não formação de rede acontece devido ao confinamento do elétron e buraco dentro de uma molécula, ocasionando a dependência dos estados eletrônicos com a estrutura do mero e a extensão da conjugação²².

Para semicondutores orgânicos, o nível eletrônico ocupado que possui maior energia é chamado de HOMO (“*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e o nível eletrônico menos energético desocupado é chamado de LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”). Há

uma analogia do HOMO e LUMO, com a banda de valência e a banda de condução, respectivamente, em semicondutores inorgânicos. A diferença entre esses níveis é denominado de *band - gap* ou *gap* em analogia com os semicondutores inorgânicos³⁷.

A diferença energética entre os orbitais (E_g) diminui com o aumento da extensão da conjugação, e o número de sub bandas π e π^* é igual ao número de elétrons envolvidos. A excitação de um elétron da BV para a BC deixa um buraco no estado fundamental. O par elétron/buraco possui cargas opostas que podem se mover livremente ou ter interação Coulombiana formando éxcitons. A recombinação das cargas do éxciton resulta na emissão de fóton, que dá origem à luminescência.

2.3 - PROCESSOS ÓPTICOS

A excitação por luz de um elétron do estado fundamental, inicialmente ocupado, para um estado mais alto, inicialmente desocupado, se dá pela absorção de um fóton com energia igual à diferença entre os dois estados. Quando isso ocorre é dito que a molécula está no estado excitado.

Quando um dos dois elétrons com *spins* opostos ($s = \pm 1/2$) de um estado fundamental é promovido para um orbital molecular de maior energia, este *spin* não muda, e assim, o *spin* total ($S = \sum s_i$) continua sendo $S=0$. Dessa maneira, a multiplicidade ($M = 2S + 1$) tanto do estado fundamental quanto do estado excitado é 1, e assim, esse tipo de transição ocorre entre estados chamados singletos.

Sob certas condições, o elétron de uma molécula no estado excitado singleto pode sofrer mudanças de *spin*, e, assim, passar para um estado em que os dois elétrons (o do estado excitado e o do estado fundamental) têm mesmo *spin*. Dessa maneira o *spin* total é $S=1$ e a multiplicidade é 3. Esse estado é denominado tripleto, pois corresponde a três estados de energia igual. A Figura 2.9 mostra esquematicamente o *spin* quando um elétron é excitado para estado singleto e para estado tripleto²².

Até agora foram considerados os estados eletrônicos sem considerar os estados vibracionais. No entanto, nos polímeros esse acoplamento entre os estados eletrônicos e os níveis vibracionais é bastante forte.

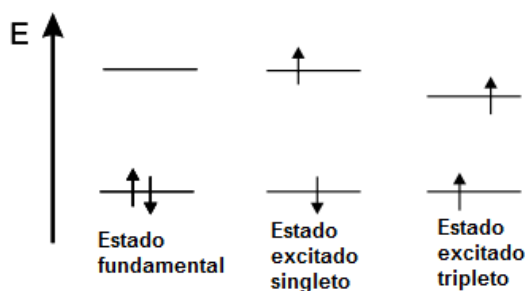


Figura 2.9 - Distinção entre estados singletos e tripletos.

A distribuição eletrônica no estado fundamental e no excitado é diferente. No estado fundamental a distribuição eletrônica faz com que os átomos fiquem próximos. Já a distribuição eletrônica no estado excitado provoca o afastamento dos núcleos, ou seja, aumenta a distância entre os átomos envolvidos ³⁸.

Como o núcleo possui massa muito maior que a dos elétrons, uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado é muito mais rápida que a resposta do núcleo. Assim, o elétron vai para o estado excitado, que possui uma nova distribuição eletrônica, mas mantém as configurações nucleares do estado fundamental ^{22, 38, 39}.

Quando a molécula absorve luz, a transição eletrônica é regida pelo princípio de Franck - Condon, que estabelece que a transição mais provável é aquela que mantém as configurações nucleares do estado excitado similares às do estado fundamental ⁴⁰.

Na Figura 2.10 ²² está representado esquematicamente o princípio de Franck - Condon. A linha vertical parte da posição de equilíbrio entre os dois núcleos no estado eletrônico inicial. Como há uma nova configuração eletrônica no estado excitado, a nova distância interatômica de equilíbrio se altera e, assim, a transição para o estado eletrônico se dá para um estado vibracional também excitado ^{38, 41}.

Uma característica desse princípio são linhas verticais que relacionam o nível do estado fundamental ao seu respectivo estado excitado. Isso possibilita a identificação das transições permitidas ⁴¹.

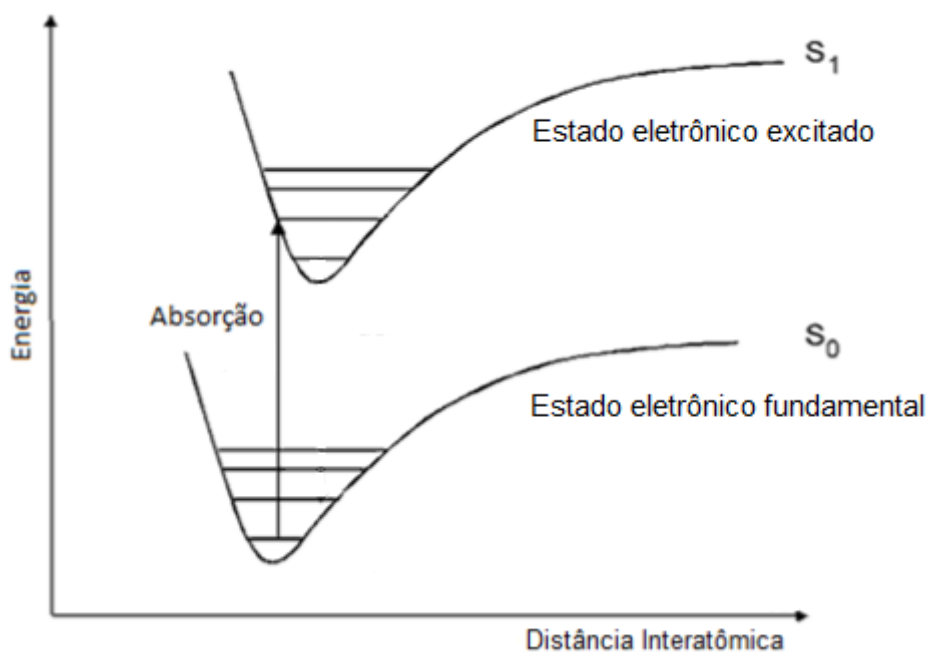


Figura 2.10 - Representação esquemática do princípio de Franck - Condon.

2.3.1 - Absorção

Para os semicondutores orgânicos, o processo de absorção de luz é descrito como a excitação de um elétron do orbital molecular ligante π para o orbital antiligante π^* . Essas transições seguem o princípio de Franck - Condon, descrito anteriormente²².

No gráfico da energia potencial em função da distância interatômica, apresentado na Figura 2.10, as linhas verticais representam as possíveis transições do estado fundamental para o respectivo estado excitado. De acordo com a distribuição de Boltzmann, à temperatura ambiente a maioria das moléculas estão no nível vibracional mais baixo do estado fundamental. Juntamente com a transição puramente eletrônica, chamada transição 0 - 0, há transições para outros estados vibracionais (0 - 1, 0 - 2, ...) do primeiro estado eletrônico excitado, cujas intensidades dependem da posição relativa e da forma da curva de energia potencial^{39,42} (Figura 2.11²²).

Como o polímero apresenta diferentes comprimentos de conjugação, o espectro de absorção é largo e não possui picos definidos. Um exemplo é a absorção do PDHF diluído em benzeno, com diferentes concentrações conforme apresentado na Figura 2.12⁴³.

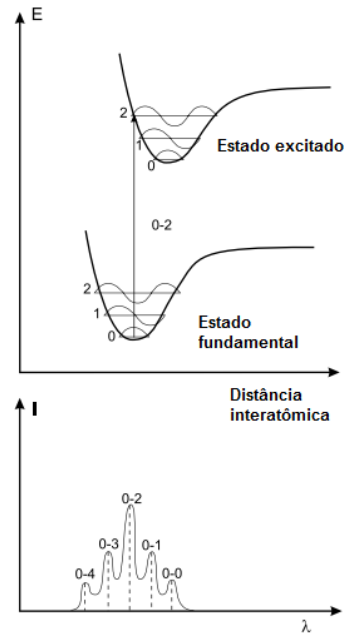


Figura 2.11 - Diagrama da energia potencial com transições verticais (princípio Franck - Condon).

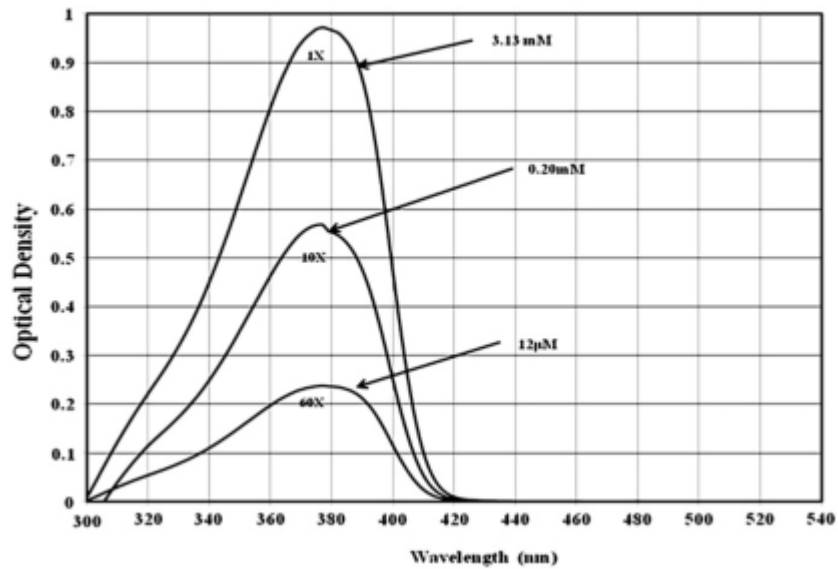


Figura 2.12 - Absorção do PDHF.

2.3.2 - Emissão

Com exceção da luz emitida pelos corpos devido à sua temperatura, toda emissão de luz é chamada de luminescência. Existem diferentes tipos de luminescência, e estas são

classificados quanto à fonte de energia que a gera. Dentre eles estão a fotoluminescência, gerada pela absorção de luz entre a região do ultra - violeta e o infra - vermelho, e a eletroluminescência, que é produzida pela injeção de cargas ²⁸.

Existem dois processos de fotoluminescência: a fluorescência e a fosforescência. A diferença entre os dois são as características dos níveis envolvidos, e o tempo de recombinação é consequência dessa distinção ²². O tempo de vida da fluorescência é da ordem de 10^2 ps, enquanto a fosforescência tem tempo de vida de milisegundos ou maior ⁴⁴.

O estado fundamental é um estado singlete (S_0), pois possui os elétrons emparelhados. O primeiro e segundo estados eletrônicos singletos, são representados por S_1 e S_2 , respectivamente.

Após absorver um fóton, e conseqüentemente excitar a molécula, o elétron passa para o estado eletrônico excitado com mesma multiplicidade de *spin*, de acordo com as regras de seleção ²⁹.

Os processos que ocorrem entre a absorção e emissão da luz são usualmente ilustrados pelo diagrama de Perrin - Jablonski, que está simplificada na Figura 2.13 ⁴⁴, onde os sub - níveis estão relacionados com os estados vibracionais especificados por 0, 1, 2 e 3.

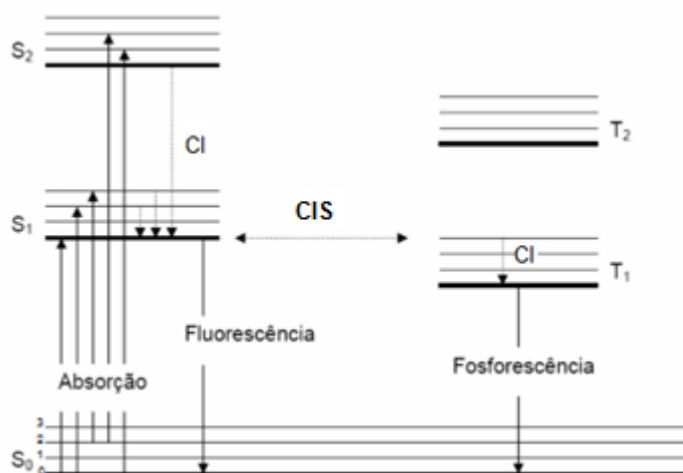


Figura 2.13 - Diagrama de Perrin - Jablonski mostrando as formas de desativação da excitação eletrônica

A partir da absorção da luz, vários processos podem ocorrer. Moléculas em estado sólido rapidamente relaxam para o menor nível vibracional de S_1 . Esse processo é chamado de conversão interna (CI). Na CI não há mudança de *spin* e ocorre em 10^{-12} s ou menos ⁴⁴.

No diagrama, nota - se que a emissão do estado S_1 para o estado S_0 é denominada fluorescência, e é a emissão radiativa do menor nível vibracional do estado S_1 para um dos níveis vibracionais do estado fundamental S_0 . Quando a molécula ainda está no estado

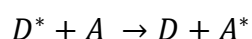
excitado vibracional do estado eletrônico fundamental, há uma relaxação através de fônons até o nível de menor energia ⁴⁴.

O valor da energia da absorção e da emissão na transição 0 - 0 (estado vibracional fundamental de S₁ para estado vibracional fundamental de S₀) em princípio deveriam ser os mesmos. Mas, a emissão dá - se em comprimentos de onda maiores que para a absorção. Isso é explicado pelo teorema de Stokes, onde a diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado deslocamento Stokes. Esse deslocamento se deve ao fato de que em geral a molécula excitada pode transferir energia para moléculas de *gap* um pouco menor (oriundas de diferentes comprimentos de conjugação) e, assim, emitir luz de menor energia e conseqüentemente, maior comprimento de onda ⁴⁴.

Moléculas no estado singleto podem sofrer uma mudança de *spin* e assim passarem para o estado tripleto no decaimento de T₁ para S₀. Emissão de T₁ é denominada fosforescência, e geralmente desloca - se para comprimentos de onda maiores, em comparação com a fluorescência. Conversão de S₁ para T₁ é chamada cruzamento intersistema (CIS). A transição de T₁ para o estado fundamental é proibida e, por *consequência*, tem maior tempo de vida ⁴⁴.

2.3.3 - Transferência de energia.

Dá - se o nome de transferência de energia ao processo em que a energia de uma molécula excitada, chamada de doadora, é transferida para uma outra molécula, chamada de aceitadora, através de algum tipo de interação entre elas. Esse processo pode ser representado da seguinte maneira



Isso ocorre quando há uma diferença entre o *gap* do doador e o *gap* do aceitador, e o espectro de emissão do doador sobrepõem - se parcialmente o espectro de absorção do aceitador, conforme apresentado na Figura 2.14 ^{22, 45}.

Quando o doador e aceitador são idênticos, há uma homotransferência. Nesse caso, diz - se que há uma migração de energia, ou transporte de excitação, entre as moléculas.

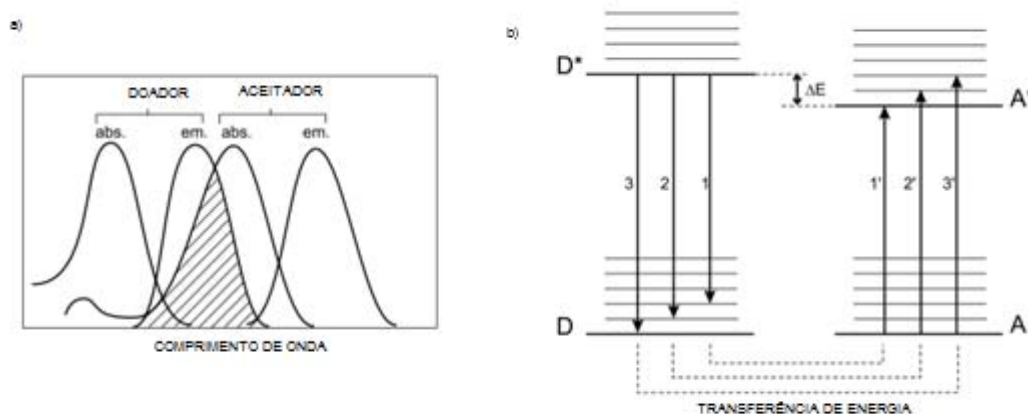


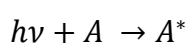
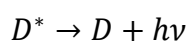
Figura 2.14 – (a) A ilustração da sobreposição entre os espectros de absorção e emissão e (b) o esquema da energia do doador e do aceitador mostrando as transições eletrônicas.

Quando as moléculas são do mesmo tipo, mas apresentam comprimentos de conjugação diferentes, a energia pode migrar para moléculas de comprimentos maiores e acabar emitindo luz com energia menor (maior comprimento de onda). Essa é a origem do deslocamento de *Stokest*, a diferença em energia da transição 0 - 0 na absorção e na emissão²².

A transferência de energia pode ocorrer de forma radiativa ou não - radiativa. É necessária a ressonância entre as moléculas, ou seja, os espectros de emissão do doador e absorção do aceitador devem estar sobrepostos^{45, 46}. Dependendo da natureza das interações entre o doador e o aceitador, diferentes mecanismos explicam a transferência de energia. A eficiência de cada um desses mecanismos é função da distância de separação entre as espécies que estão interagindo²².

2.3.3.1 - Transferência radiativa:

A transferência radiativa corresponde à absorção da molécula aceitadora de um fóton emitido pela molécula doadora.



A transferência radiativa não exige interação entre as moléculas, mas depende da sobreposição dos espectros do doador e do aceitador, e a concentração de ambos.

2.3.3.2 - Transferência não - radiativa:

Diferentemente da transferência radiativa, a transferência não - radiativa acontece sem emissão de fóton. A transferência não - radiativa pode ocorrer devido a diferentes mecanismos de interação, seja por ação Coulombiana, ou sobreposição de orbitais moleculares.

Quando a transferência de energia tem natureza dipolar, através da interação de longo alcance do dipolo elétrico do doador com o dipolo elétrico do aceitador, essa transferência é conhecida como transferência de energia tipo Förster.

Por outro lado, quando há troca de elétrons entre o doador e o aceitador, essa transferência de energia é conhecida como transferência de energia tipo Dexter. Na Figura 2.15²² estão representadas, esquematicamente, as duas formas de transferência de energia não - radiativa.

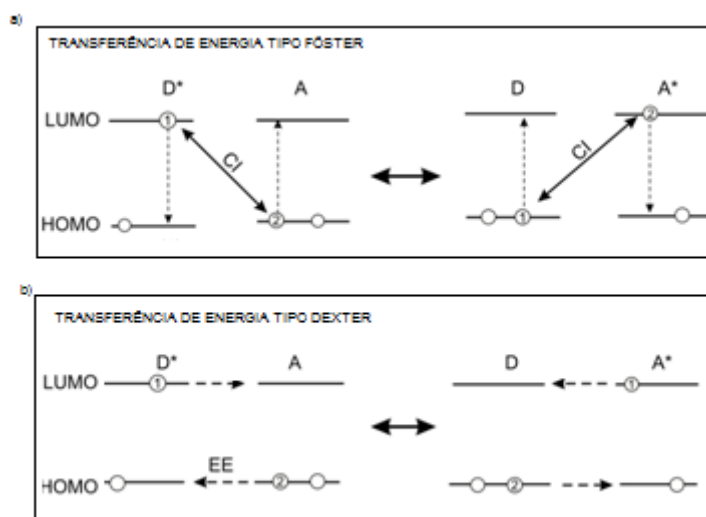
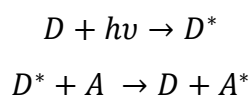


Figura 2.15 - Representação esquemática da transferência de energia (a) tipo Förster e (b) tipo Dexter.

a) Transferência tipo Föster

Nesse tipo de transferência de energia, o dipolo elétrico do doador no estado excitado (D^*) interage com o dipolo elétrico do aceitador no estado fundamental (A). Através dessa interação a molécula aceitadora vai para o estado excitado, enquanto a doadora para o fundamental. Nesse caso é feita a analogia com o efeito antena ⁴⁶.

A transferência de energia do tipo Föster ocorre de modo não radiativo. Inicialmente a molécula doadora é excitada, em seguida ocorre a transferência de energia entre o doador e o aceitador, conforme descrito abaixo.



A interação dipolar entre D e A é proporcional ao momento de transição de dipolo magnético \mathbf{M} e é inversamente proporcional ao cubo da distância de separação entre as duas espécies ⁴⁷. A distância limite de separação das espécies, para que se tenha transferência de energia através da interação entre os dipolos das moléculas, é chamado de raio de Föster. Na distância equivalente ao raio de Föster a probabilidade de transferência de energia é igual a probabilidade de decaimento radiativo. Assim, para distâncias maiores, o processo de transferência por esse mecanismo é pouco eficiente. O raio de Föster é uma propriedade característica do par doador - aceitador.

Como se trata de um mecanismo não radiativo, esta transferência de energia causa uma queda na intensidade do espectro de emissão do doador, e uma redução no tempo de vida do estado eletrônico excitado do doador.

Em blendas poliméricas a transferência de energia mais comum é do tipo Föster. A taxa constante da transferência de energia pode ser expressa pela equação baseada na teoria de Föster ²²:

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

onde r é a distância entre o doador e o aceitador, τ é o tempo de vida da fluorescência do doador na presença do aceitador, R_0 é o raio de Förster. Logo, a transferência de energia entre os polímeros da blenda depende da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceitador, e da distância entre os cromóforos.

b) Transferência tipo Dexter

Na transferência de energia tipo Dexter há uma troca simultânea de dois elétrons entre o doador e o aceitador. Para que ocorra esse processo é necessária uma sobreposição dos orbitais envolvidos. O elétron que está no estado excitado do doador migra para o estado excitado (LUMO) do aceitador, enquanto o elétron que está no estado fundamental do aceitador permuta com o buraco do doador, indo para o HOMO do mesmo.

2.4 DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES

2.4.1 Características

A estrutura de um dispositivo emissor de luz simples está esquematizada na Figura 2.16. Tendo um filme fino de polímero disposto entre contatos metálicos, a aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos produzirá a emissão de luz pelos polímeros. Para que não haja interferência na cor, os materiais são depositados em substratos transparentes^{2,8}.

A escolha dos eletrodos é fundamental, pois através deles é controlada a injeção dos portadores de carga (elétron e buraco)⁴⁸.

O cátodo deve ter baixa função trabalho, pois funciona como injetor de elétrons. Os materiais utilizados são filmes de alumínio, cálcio, ouro ou magnésio, que são depositados por evaporação, à vácuo, sobre o polímero. Dentre esses materiais, o usualmente utilizado é o alumínio, pois possui baixo custo e fácil manuseio. Mas, devido a sua função trabalho de $\sim 4,2$ eV ser maior que o LUMO de alguns polímeros, não é o mais indicado porque provoca uma

barreira na injeção de cargas, a qual aumenta a tensão necessária para funcionamento do dispositivo⁹.

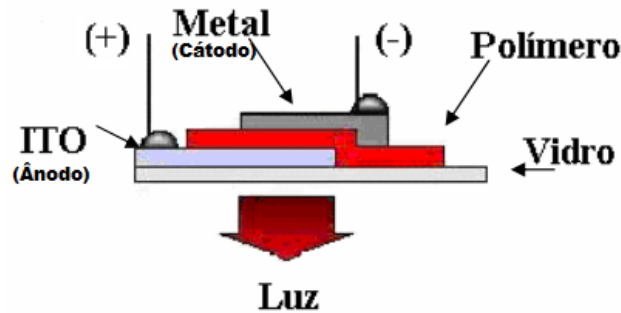


Figura 2.16 - Esquema de um dispositivo polimérico emissor de luz.

Em oposição ao cátodo, o ânodo, responsável pela injeção de buracos, deve ter alto valor da função trabalho. Um material que tem essa característica, é transparente, e que possui baixa resistência superficial é a liga metálica de óxido de estanho e índio, o ITO, o qual é comumente utilizado em dispositivos eletroluminescentes. Na Figura 2.17 estão representados esquematicamente os níveis de energia do ânodo, do polímero emissor e do cátodo em um dispositivo emissor de luz.

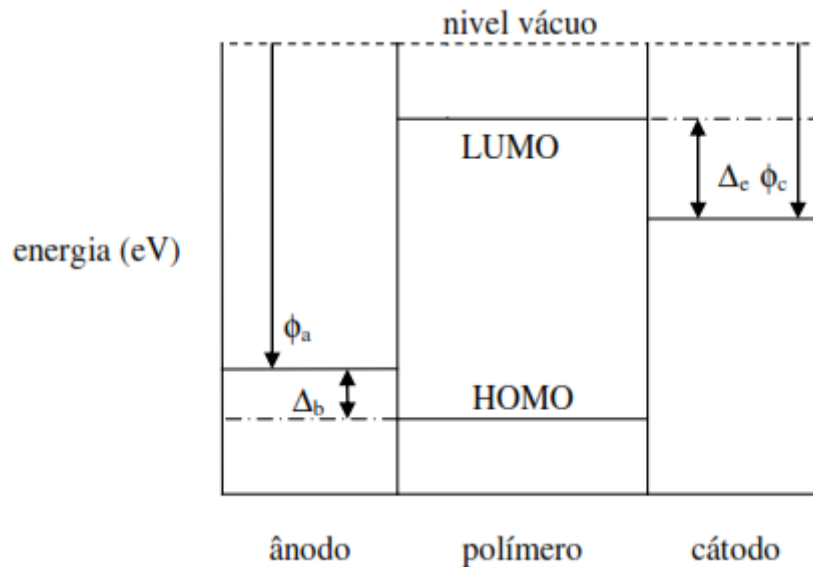


Figura 2.17 - Esquema de níveis energéticos em um dispositivo emissor de luz.

O OLED pode ser flexível e, nesse caso, geralmente é depositado em PET, ou rígido, quando depositado em substrato de vidro².

Como a condutividade de cada tipo de carga não é a mesma, e depende da natureza do material, camadas transportadoras que equilibrem a injeção de cargas positivas e negativas

são utilizadas. Essas camadas são depositadas entre o filme emissor e os eletrodos, a fim de diminuir as diferenças de energia Δ_b e Δ_c entre os eletrodos e o material emissor ⁴⁹.

Um condutor de buracos/bloqueador de elétrons ou HTL (*hole transport layer*) mais utilizado é o PEDOT:PSS. Essa blenda solúvel em água apresenta alta função trabalho (~5,2 eV). Outra vantagem da utilização do material é eliminar as imperfeições existentes na superfície do ITO ⁵⁰.

Quanto à escolha do polímero emissor, alguns requisitos devem ser levados em consideração para melhor desempenho do dispositivo: compatibilidade entre o HOMO e o LUMO com as funções trabalho dos eletrodos e estabilidade química. Os polímeros podem ser depositados por *spin - coating*, automontagem ou *casting* ³⁰.

O processo de emissão de luz em um OLED segue as etapas: injeção de carga, transporte das mesmas dentro da camada polimérica e a recombinação do par elétron - buraco (éxciton) com decaimento radiativo ⁵¹. A Figura 2.18 ilustra esquematicamente esse mecanismo.

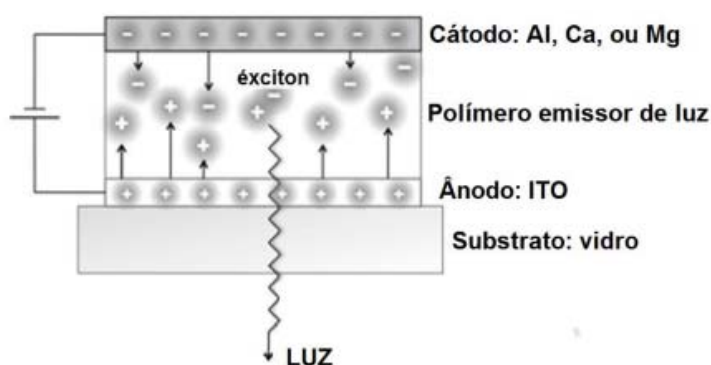


Figura 2.18 - Ilustração da emissão de luz em um OLED

2.5 - CARACTERIZAÇÃO DA LUZ BRANCA

Para estudar os OLEDs, um importante procedimento é a caracterização da cor emitida. Existem vários métodos de classificação das cores, e, o mais utilizado é o proposto pela CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*) em 1931 ^{52, 53}.

Os parâmetros utilizados pela CIE têm como base as curvas características das respostas sensitivas de um observador imaginário que corresponde à média da população ⁵⁴. O diagrama é uma representação em duas dimensões, onde estão representadas todas as cores que podem ser identificáveis pelo olho humano, variando de 420 nm a 680 nm ⁵⁵.

É utilizado um par ordenado (x,y) para identificar cada cor. Tais pares são obtidos pelos fatores X , Y e Z , determinados na Equação 1⁵⁵.

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad \text{e} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (1)$$

Os fatores são obtidos através das integrais (2), (3) e (4), que relacionam a distribuição espectral de potência $I(\lambda)$ e a sensibilidade do olho, dados por X_c , Y_c , e Z_c ⁵⁵.

$$X = \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot X_c(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$Y = \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot Y_c(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

$$Z = \int_0^{\infty} I(\lambda) \cdot Z_c(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

As funções X_c , Y_c , e Z_c são respostas a experimentação ao tri - estímulo. Esse experimento foi realizado com o observador visualizando duas cores, separadas horizontalmente. Na metade superior a cor era produzida por uma fonte de luz de cor conhecida e na outra metade a cor era “criada” pelo ajuste da potência de três fontes luminosas RGB (vermelho, verde e azul). Os ajustes eram feitos até que não existisse diferença visual entre a cor em cada lado. Um exemplo é visto na Figura 2.19⁵⁶.

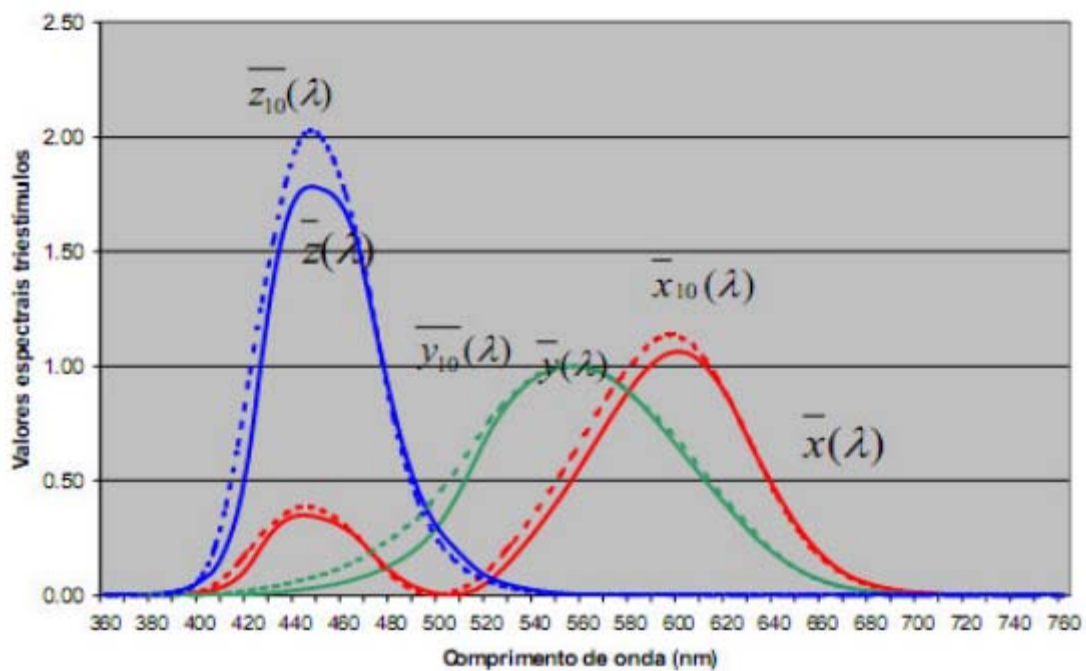


Figura 2.19 - Experimento do tri - estímulo.

O diagrama CIE de cromaticidade, representado na Figura 2.20 ⁵³, apresenta todos os valores para cores visíveis. Nele, a luz branca possui o par de coordenadas 0,33 e 0,33.

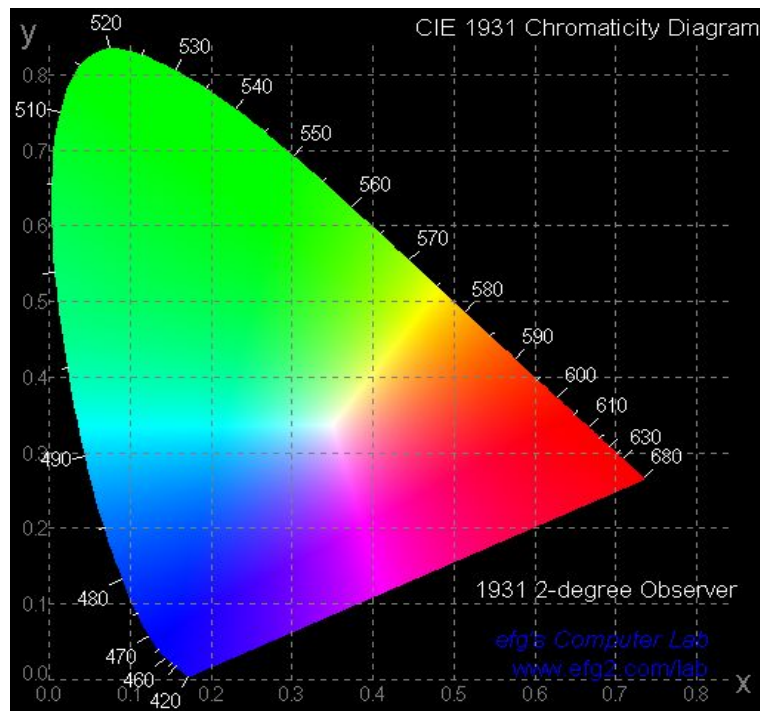


Figura 2.20 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931.

Nesse trabalho, para calcular o par de coordenadas, foi utilizado uma planilha, a qual, através da intensidade correspondente a comprimentos de onda específicos, e os valores X_c , Y_c , e Z_c para os respectivos comprimentos de onda, calcula e apresenta o ponto X e y do espectro.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa secção será apresentado um breve resumo das características químicas e físicas dos polímeros conjugados que contém fluoreno no monômero. Em seguida, serão discutidos os três polímeros utilizados nesse trabalho, suas propriedades físicas e químicas, e pesquisas que foram desenvolvidas até o momento.

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - Polímeros conjugados com unidades de fluoreno.

Os estudos com fluoreno iniciaram em 1867. Marcellin Berthelot descobriu a nova substância, a partir do óleo cru de antraceno, e a sua fluorescência chamou - lhe atenção.

O fluoreno e seus derivados possuem alta eficiência de fotoluminescência, tanto em solução quanto em filme, são termicamente estáveis e têm alta mobilidade de buracos. Com essas características, eles são materiais promissores a serem usados como camada orgânica para OLEDs^{2, 57 - 60}.

O fluoreno é constituído por dois anéis aromáticos com um carbono entre eles. Esses anéis aromáticos dão rigidez à molécula. Na Figura 3.1 está representada a estrutura química, juntamente com a enumeração dos carbonos⁶².

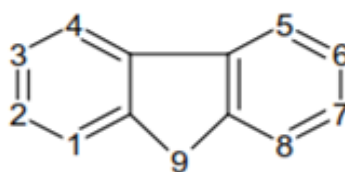


Figura 3.1 - Estrutura química do fluoreno (IUPAC).

Uma característica exclusiva da molécula é a presença desse carbono entre os dois anéis. Esse carbono com orbitais sp^3 na posição 9 faz ligações sigma com os átomos adjacentes, o que deixa os dois anéis no mesmo plano. Isso não é observado em uma bifenila

(Fig. 3.2), que não possui o carbono na posição C9, e os hidrogênios ocasionam torções na molécula.

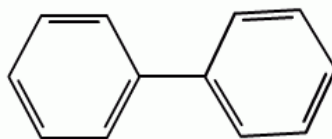


Figura 3.2 - Estrutura química da bifenila

A facilidade na substituição dos hidrogênios ligados ao carbono 9 por alquilas (C_nH_{2n+1}) não afeta as interações entre os átomos da molécula, e aumenta a solubilidade do polímero em vários solventes orgânicos^{57, 58, 63}.

Os materiais poliméricos constituídos pelos monômeros fluoreno são denominados polifluoreno. O polifluoreno possui *gap* largo, energia de HOMO baixa, e é caracterizado por emitir no azul^{2, 47, 57, 59, 63 - 65}. Devido ao largo *gap*, não são viáveis para OPVs, mas, estudos apontam a utilização de copolímeros com *gap* menor e propriedades físicas semelhantes aos fluorenos⁶⁴.

A eficiência quântica de fotoluminescência dos polifluorenos apresenta valores maiores que 50%, tanto em solução quanto em filme⁶³.

O primeiro artigo sobre eletroluminescência de polifluorenos foi publicado em 1991, por Ohmori et al.⁶⁶ tendo como camada polimérica o poli (2,7 - 9,9' - dihexilfluorenodil) (PDHF)⁶³.

Copolímeros de fluoreno contendo unidades fenileno - vinileno (PPV) também têm sido estudados, visando aplicações em sensores e diodos emissores de luz⁶⁷.

3.1.2 - LaPPS 10

O polímero emissor de luz PDHF (Poli (2,7 - 9,9' - dihexilfluorenodil)) é um derivado do fluoreno. Ele foi sintetizado no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa (LAPPS), onde lhe foi dado o nome LaPPS 10.

O LaPPS 10 contém em sua estrutura química o fluoreno que está alquilado por dois radicais hexil (C_6H_{13}) ligados ao carbono 9. A Figura 3.3 mostra a representação da estrutura química da molécula.

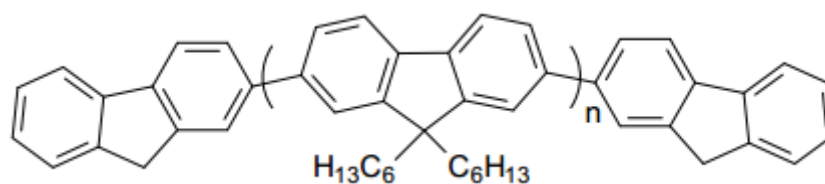


Figura 3.3 - Estrutura química do LaPPS 10

Com o radical hexil, o LaPPS 10 apresenta maior solubilidade, comparado com o fluoreno, em solventes orgânicos clássicos^{60, 65}. Concentrações altas, como 200 g/L podem ser alcançadas em solução com o clorofórmio⁵⁹.

Segundo a literatura^{43, 59, 68}, o espectro de absorção do LaPPS 10 é largo, e a medida em filme possui pico em 375 nm, atribuído as transições $\pi - \pi^*$.

Diferente da absorção, a emissão do polímero varia quando está em solução e em filme, o que é muito comum em polímeros fotoluminescentes⁶⁹. Em filme há uma forte interação intercadeia, que resultaria na redução da energia entre o HOMO e o LUMO, comparado com a solução⁵⁹.

Em estado sólido, a emissão do LaPPS 10 apresenta 2 picos bem definidos e um ombro menos energético. Um pico em 426 nm, correspondente a transição 0 - 0, ou puramente eletrônica, e em 450 nm a transição do primeiro estado vibracional^{43, 59}. Tais emissões são deslocadas para o azul quando a amostra está em solução⁵⁹.

O *gap* do LaPPS 10 é de 3,37 eV com energia do LUMO de 2,60 eV, e a do HOMO em 5,97 eV^{59, 63}.

Ao contrário da fotoluminescência, o espectro de emissão da eletroluminescência é largo, com pico em 470 nm⁶³.

O primeiro relato da emissão eletroluminescente azul em um derivado do fluoreno foi com o poli(9,9 - dihexilfluoreno - 2,7 - diyl), onde teve - se problemas com a injeção de carga devido ao largo *gap*⁶³.

3.1.2 - LaPPS 16

LaPPS 16 é o nome dado, pelo grupo do laboratório que o sintetizou (LaPPS), ao polímero poli (9,9 - di - hexilfluorenodivinileno - alt - 1,4 - fenilenevinileno), cujo nome genérico é PDHFPPV e a estrutura química é especificada na Figura 3.4.

O LaPPS 16 é um copolímero, derivado do fluoreno, cujo monômero é composto por um vinil ligado ao fluoreno com dois radicais hexil, terminando a cadeia por um vinil ligado a um fenil.

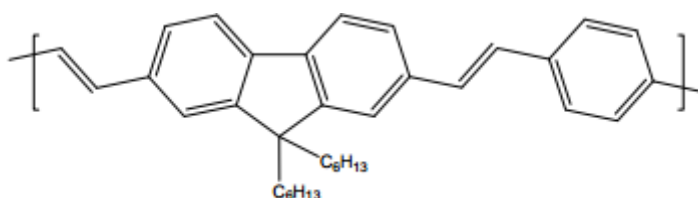


Figura 3.4 - Estrutura química do LaPPS 16

O LaPPS 16 tem como característica um espectro de absorção largo e não estruturado, não apresentando conjunto de bandas bem definidas relacionadas com as transições vibracionais. Isso se deve às torções na cadeia, fazendo com que o LaPPS 16 não tenha comprimento de conjugação perfeitamente definido, mas uma distribuição de segmentos conjugados com diferentes tamanhos ⁷⁰.

Segundo a literatura, a absorção tanto em filme quanto em soluções do LaPPS 16 são coincidentes, com picos em 413 nm ^{22, 70}. Diferentemente do espectro de absorção, o espectro de emissão do LaPPS 16 muda quanto ao polímero estar em solução ou em filme. Em solução, a emissão apresenta picos em 469 nm e 498 nm. Já em filme, há um deslocamento dos picos para o vermelho, 478 nm e 509 nm, e um surgimento de um ombro menos energético em 550 nm. A variação dá - se pela ausência do solvente, o quê ocasiona o efeito de empacotamento entre as cadeias ⁷⁰.

O LaPPS 16 possui o *gap* menor que o do LaPPS 10, com energia de 2,56 eV. Com LUMO em 3,04 eV, e o HOMO em 5,6 eV.

3.1.3 - MDMO - PPV

O polímero conjugado poli((2 - methoxi - 5 - (3',7', - dimetiloctiloxi)) - 1,4 - fenileno vinileno), com nome genérico MDMO - PPV, é um derivado do PPV, e foi adquirido da empresa Sigma Aldrich.

O MDMO - PPV contém em sua cadeia principal uma unidade fenil seguida de um vinil (PPV), e duas cadeias laterais ligadas aos carbonos 2 e 5. A Figura 3.5 mostra a representação da estrutura química da molécula.

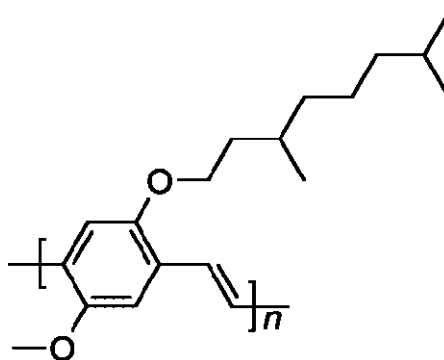


Figura 3.5 - Estrutura química do MDMO - PPV

O MDMO - PPV é solúvel em vários solventes orgânicos, tais como Tolueno e Clorofórmio. Seu espectro de absorção é largo, com máximo em 500 nm⁷¹.

Como esperado para polímeros conjugados, a emissão do polímero dá - se a comprimentos de onda maiores, e seu espectro possui dois picos com máximo em aproximadamente 564 nm e 640 nm^{72, 73}. Tais picos são atribuídos as transições 0 - 0 e 0 - 1, respectivamente.

O *gap* do MDMO - PPV é 2,2 eV, com LUMO em 3,2 eV, e o HOMO em 5,4 eV⁷².

Várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com a utilização desse polímero em dispositivos orgânicos. Como possui um espectro de absorção amplo, o MDMO - PPV é bastante visado para fabricação de células solares. Porém, devido a alta intensidade de luminescência, também é utilizado como diodo emissor de luz^{72, 74, 75}.

Para melhor performance dos dispositivos OPV com MDMO - PPV, blendas com fulereno e outros polímeros estão sendo pesquisadas^{75, 76}.

3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Tendo como solvente o clorofórmio, foram preparadas as soluções com concentração 0,2 mg/mL, dos polímeros LaPPS 10, LaPPS 16 e das blendas desses dois polímeros (0,5%, 2%, 5%, 10% do aceitador LaPPS 16).

Os polímeros foram depositados sobre placas de quartzo, as quais foram previamente lavadas no ultrassom por 30 min (15min em acetona +15 minutos em álcool isopropílico). Devido à baixa concentração das soluções, os filmes foram preparados por *casting*, pois por *spin coating*, os filmes ficariam mais finos, dificultando as análises ópticas. A secagem foi realizada à temperatura ambiente em condição de vácuo por 24 horas.

A qualidade dos filmes foi avaliada através de medidas de absorbância por transmissão (UV - Vis) e fotoluminescência com excitação em 370 nm.

Mantendo o mesmo processo, foi preparada uma solução com o polímero MDMO - PPV diluído em clorofórmio, com 0,2 mg/ml de concentração. Passadas 24 horas com a solução em um agitador magnético foram feitas blendas ternárias com o LaPPS 10, LaPPS 16 e o MDMO - PPV. Conservando a proporção de LaPPS 16 e LaPPS 10 contida na blenda 0,5%, foi acrescentado o polímero emissor no vermelho, com concentrações de 5%, 2%, 1% e 0,5% de MDMO - PPV, conforme Tabela 1. As soluções foram depositadas por *casting*.

Tabela 1 - Concentração dos polímeros nas blendas LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO - PPV

| LaPPS 10 | LaPPS 16 | MDMO - PPV |
|----------|----------|------------|
| 94,52 | 0,48 | 5,00 |
| 97,51 | 0,49 | 2,00 |
| 98,50 | 0,50 | 1,00 |
| 99,00 | 0,50 | 0,50 |

3.2.1 - Confeção do dispositivo

Na Figura 3.6 estão representadas esquematicamente as etapas para confecção do dispositivo.



Figura 3.6 - Representação esquemática para construção do dispositivo emissor de luz.

Os substratos de vidro com ITO foram comprados da empresa Hudsonstech. Como o ITO estava depositado em todo o substrato (a), para confecção do dispositivo foi necessário corroer uma das extremidades do substrato (b). Para isso, foi aplicado esmalte na parte que não deveria ser afetada e, em seguida depositado pó de zinco e ácido sulfúrico na parte que ficaria sem o ITO. Após serem levados para lavagem em ultrassom (acetona e álcool), os substratos, juntamente com os materiais necessários, foram postos na *glove box*, com intuito de fabricar o dispositivo sob uma atmosfera com menos oxigênio e baixa umidade. Em seguida, 75 μL de PEDOT:PSS (c) e camada polimérica (d) foram depositados via *spin coating* sobre o ITO. A camada polimérica utilizada era constituída de blenda LaPPS10: LaPPS16: MDMO - PPV, com concentração de 8 mg/ml. Para deposição dos contatos os dispositivos foram levados à evaporadora no Laboratório de Multiusuários da UEL a fim de obter a evaporação dos contatos com uma espessura de aproximadamente 100 nm (e). Posteriormente, foram realizadas medidas elétricas e de eletroluminescência no laboratório de óptica.

3.3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE MEDIDA

3.3.1 - Absorção

Medidas de absorbância UV - Vis foram feitas no Laboratório de Espectroscopia da Central Multiusuários da PROPPG. Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV - 2600 Shimadzu (300~1100 nm), acoplado a um microcomputador. Para as medidas de absorção as amostras foram depositadas em quartzo, tendo como referência um substrato sem deposição. Na Figura 3.7 a) está mostrada a fotografia do equipamento, e na Fig. 3.5 b) o esquema óptico do sistema.

a)



b)

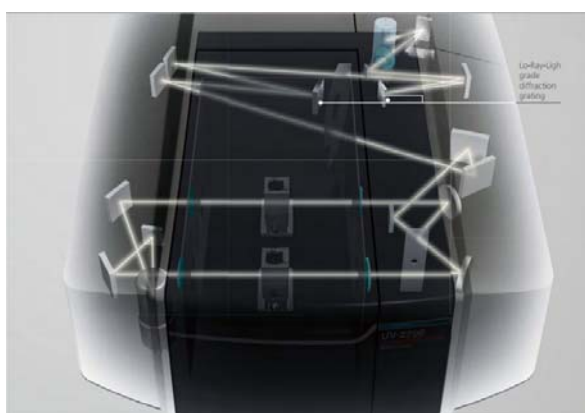


Figura 3. 7 - Fotografia do equipamento UV - 2600 Shimadzu a) e esquema óptico do sistema b).

3.3.2 - Excitação

A excitação das amostras (com exceção do filme de MDMO - PPV) foi realizada com um sistema que está representado na Figura 3.8.

A excitação da amostra é feita através de uma lâmpada de Xenônio da marca Newport, com potência de 300W (1). A radiação eletromagnética emitida pela lâmpada é focalizada em um monocromador Cornerstone modelo 74125 (2), o qual é responsável pela seleção do comprimento de onda de excitação. O monocromador possui em seu interior três grades de difração, as quais cobrem a faixa de 300~1800 nm. A partir de um programa computacional, seleciona - se o comprimento de onda de excitação.

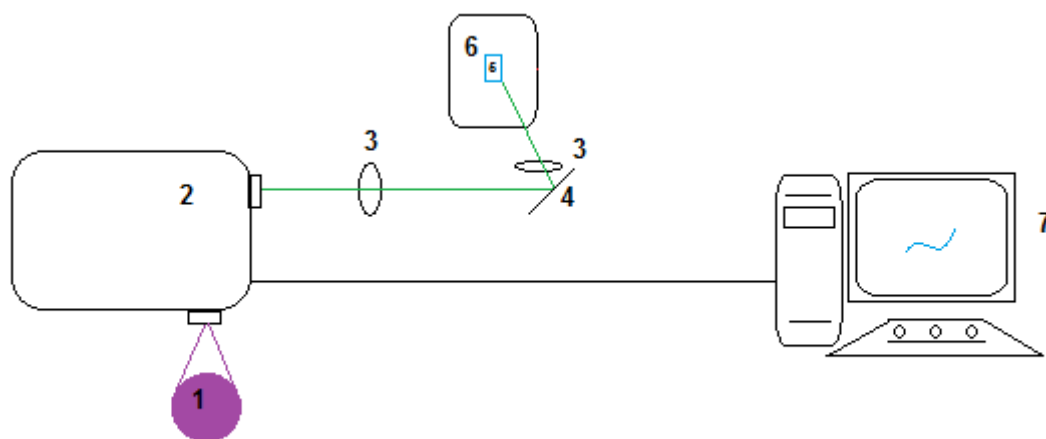


Figura 3.8 - Esquema da fonte de excitação utilizada.

Após o feixe passar pelo monocromador, e selecionado o comprimento de onda desejado para excitação da amostra, o mesmo percorre um caminho óptico, lente(3) - espelho(4) - lente(3) até atingir a amostra (5) que encontra - se em vácuo, no criostato (6).

Como a lâmpada emite no ultravioleta, equipamento de proteção individual é necessário no momento da medida.

3.3.3 - Fotoluminescência

Na fotoluminescência (PL) o comprimento de onda da fonte de excitação é mantido fixo, e varia - se o comprimento de onda de detecção. Para excitação das amostras foi utilizado a fonte de excitação descrita na seção 3.3.2, com exceção das medidas de PL do MDMO - PPV, na qual foi utilizado a linha 457,9 nm do laser Ar⁺.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL. A montagem experimental de fotoluminescência está esquematizada na Figura 3.9 para o caso em que é feito uso da fonte de excitação da seção 3.3.2 e na Figura 3.10 para o caso em que se usa o laser. A luminescência da amostra excitada é coletada e focalizada por uma lente convergente na fenda de entrada do espectrômetro Ocean Optics USB2000 (200~1100 nm). Antes da fenda é colocado um filtro a fim de eliminar a radiação espalhada da fonte de excitação. Os dados são coletados e apresentados pelo programa computacional Spectra Suite.

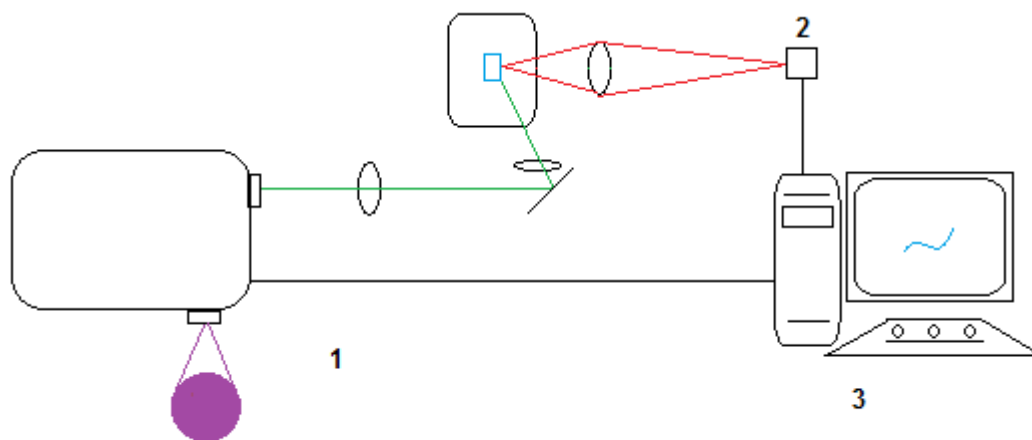


Figura 3.9 - Esquema experimental para fotoluminescência utilizando a fonte de excitação descrita na seção 3.3.2 (1), espectrofotômetro Ocean Optics USB 2000 (2) e um computador para coleta dos dados (3).

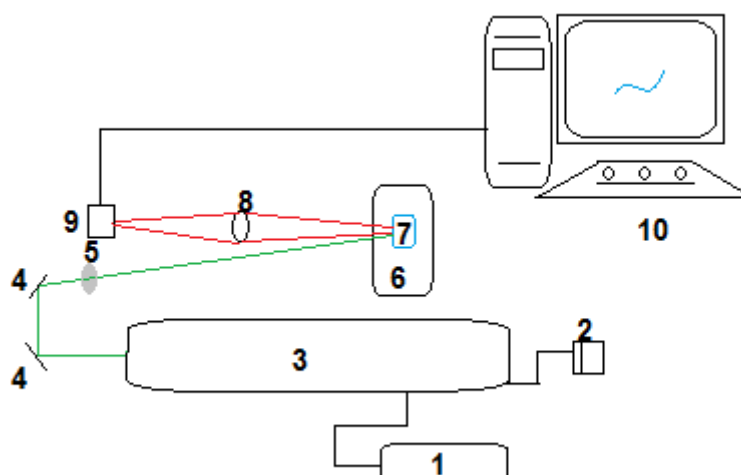


Figura 3.10 - Esquema da técnica de fotoluminescência com Laser: 1 - Refrigeração do laser, 2 - Controlador do Laser, 3 - Laser de Ar+, 4 - Prismas, 5 - Filtros de densidade neutra, 6 -Criostato, 7 -Amostra, 8- Lente focalizadora, 9 - Espectrômetro Ocean Optics USB 2000, 10 - Computador para aquisição de dados.

3.3.3.1 - Correção Ocean Optics USB2000

Todos os espectrofotômetros apresentam uma curva de resposta. Essa curva depende principalmente da sensibilidade do detector, da grade de difração e da transmissão da fibra óptica. Como o programa computacional de aquisição de dados não leva em consideração a resposta do espectrofotômetro, e nesse trabalho serão utilizados espectros largos (~ 400 nm a 800 nm), cuja intensidade para cada comprimento de onda é fundamental para o cálculo da coordenada CIE, fez - se necessário a correção dos espectros pela curva de resposta do espectrofotômetro.

A correção foi realizada tomando como padrão a emissão conhecida de uma lâmpada de Xenônio (Xe). A partir de uma lâmpada dessa, foi realizada uma medida da emissão utilizando o espectrofotômetro USB2000. Na comparação dos dois espectros, o espectro conhecido e o medido, a curva de correção do espectrofotômetro foi calculada. A Figura 3.11 apresenta a curva de correção do espectrofotômetro USB2000. Todos os espectros de emissão apresentados nesse trabalho estão corrigidos por essa curva.

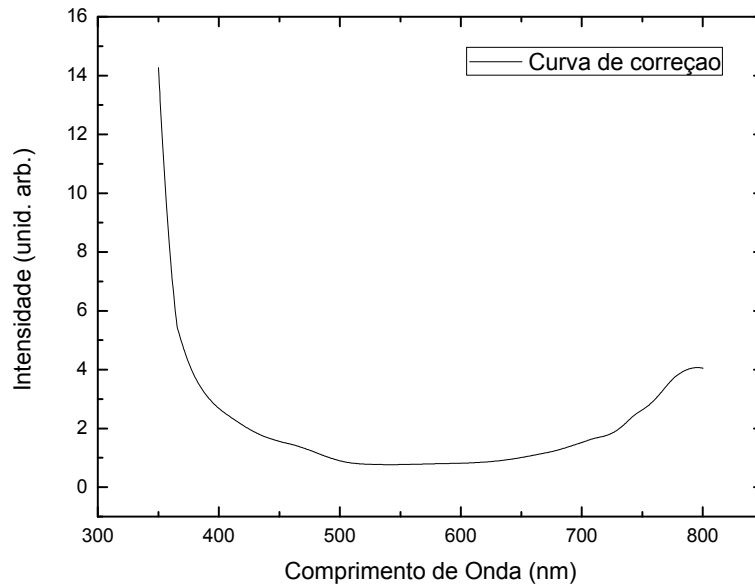


Figura 3.11 - Curva de correção do espectrofotômetro Ocean Optics USB2000

3.3.4 - Fotoluminescência de excitação

Na fotoluminescência de excitação (PLE), o comprimento de onda da fonte de excitação é variado e o fotodetector detecta apenas intensidade correspondente a uma faixa de comprimento de onda determinado. Com essa técnica experimental pode - se analisar a resposta da luminescência do material de acordo com a energia de excitação utilizada. Assim, é possível saber para qual energia a amostra emite com maior intensidade.

O sistema para PLE pode ser visualizado na Figura 3.12. A excitação da amostra (1), descrita detalhadamente na seção 3.3.2, é modulada por um *chopper* (2) a uma frequência fixa. Assim, a emissão da amostra também passa a ser modulada. A luminescência é focalizada em um monocromador de detecção *Jarrell - Ash* (comprimento 0,5m). Tal monocromador é mantido com comprimento de onda de detecção fixo com base no espectro de fotoluminescência. Na saída do monocromador está acoplada uma fotomultiplicadora de GaAs (250~900 nm), a qual se comunica com o amplificador síncrono (*lock - in*) Stanford, modelo SR510 (canal simples). Como o *lock - in* está sincronizado com o *chopper*, o qual modula o feixe da lâmpada, só a luz emitida pela amostra através da excitação pelo laser é amplificada e detectada pelo sistema fotomultiplicadora/*lock - in*.

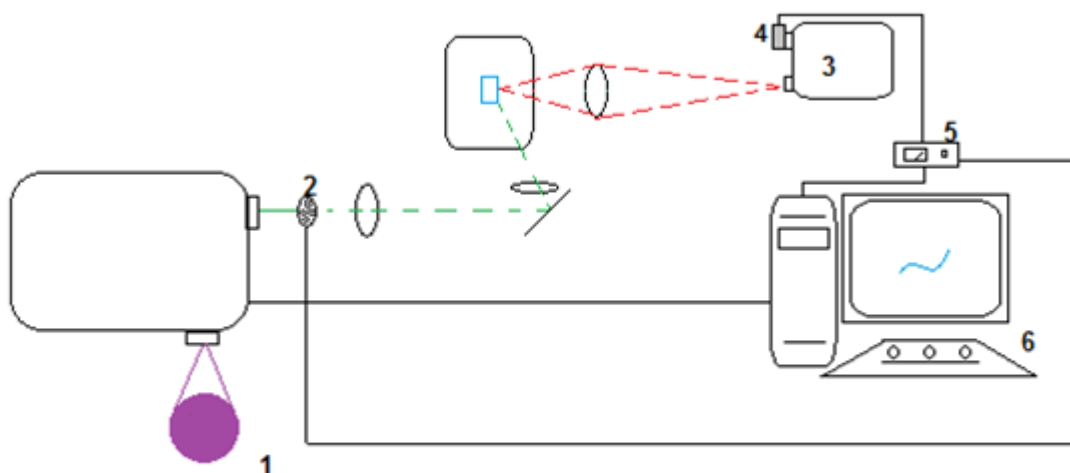


Figura 3.12 - Esquema experimental da PLE: 1 - Fonte de excitação (descrita na seção anterior), 2 - *Chopper*, 3 - Monocromador de detecção, 4 - Fotodetector (ou Fotomultiplicadora), 5 - *Lock - In*, 6 - Sistema computacional para aquisição de dados.

Os dados são transmitidos ao programa de aquisição, o qual produz um gráfico de intensidade de fotoluminescência em função do comprimento de onda de excitação.

3.3.6 - Medidas elétricas

Na Figura 3.13 está feita a representação esquemática do aparato experimental para realização da caracterização do dispositivo.

Através do *SourceMeter* Keithley 2400 (1) é variada a tensão aplicada no dispositivo que está sob vácuo no criostato (2). À medida que a tensão é aplicada, a corrente elétrica que passa no dispositivo é medida. Os dados de tensão (V) e corrente (I) são adquiridos através de um programa computacional (3). e, dessa maneira, é possível fazer uma curva característica (I \times V) para o dispositivo.

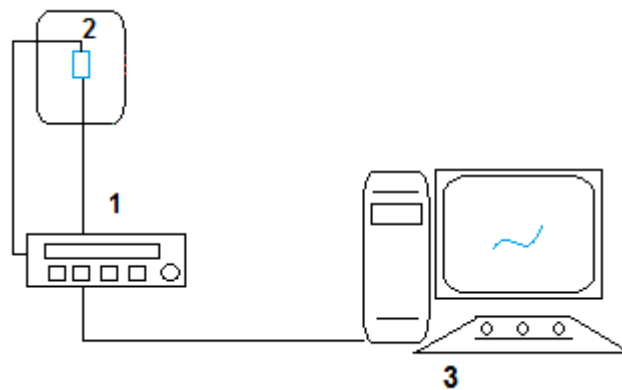


Figura 3.13 - Esquema experimental para caracterização $I \times V$ dos OLEDs. 1 - SourceMeter Keithley 2400 2 - Criostato e amostra, 3 - Computador para aquisição dos dados.

3.3.7 - Eletroluminescência

A Figura 3.14 mostra o esquema experimental utilizado nas medidas de eletroluminescência. Através do SourceMeter Keithley 2400 (1) é aplicada uma tensão no dispositivo contido no criostato (2). Devido à injeção de cargas oriundas da diferença de potencial aplicada, ocorre o fenômeno de eletroluminescência. A luminescência do dispositivo é emitida e, por meio de uma lente (3), é focalizada para o espectrômetro Ocean Optics USB2000 (4). Os dados coletados foram adquiridos e salvos pelo programa computacional *Spectra Suite* da *Ocean Optics* (5).

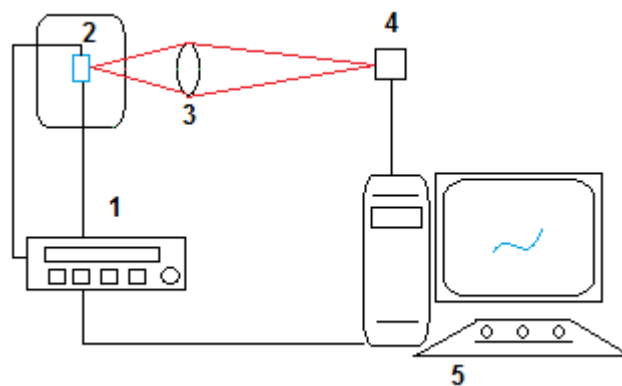


Figura 3.14- Esquema experimental para medidas de eletroluminescência. SourceMeter Keithley 2400 (1), Criostato e amostra (2), Lente focalizadora (3), Espectrômetro Ocean Optics 2000+ (4), Computador para aquisição de dados (5)

3.3.8 - Coordenada CIE

A partir dos dados de fotoluminescência e eletroluminescência coletados pelo programa *Spectra Suite*, foram selecionadas as intensidades correspondentes aos comprimentos de onda do espectro visível (380 nm a 750 nm), em intervalos de 10 nm, ou seja, 380, 390, ..., 750 nm.

Em seguida, os dados foram colocados em uma coluna da planilha apresentada na Figura 3.15. Nessa planilha estão contido os valores correspondentes a sensibilidade (X_c , Y_c e Z_c) do olho para cada comprimento de onda. A partir das integrais (2), (3) e (4), apresentadas na seção 2.5, são calculados os fatores X, Y e Z para cada λ . Em seguida, através da Equação 1, são calculadas as coordenada X e y do diagrama de cromaticidade.

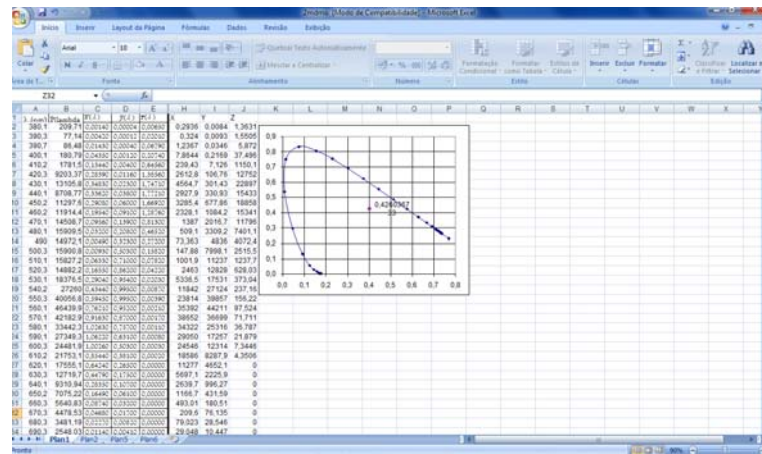


Figura 3.15 - Planilha utilizada para cálculo da coordenada CIE.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - LAPPS 10 E LAPPS 16

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros normalizados de absorção (pontilhado) e emissão (linha contínua) do LaPPS 10 (PDHF) em filme, obtidos neste trabalho. Para aquisição da PL foi feita a excitação em 370 nm.

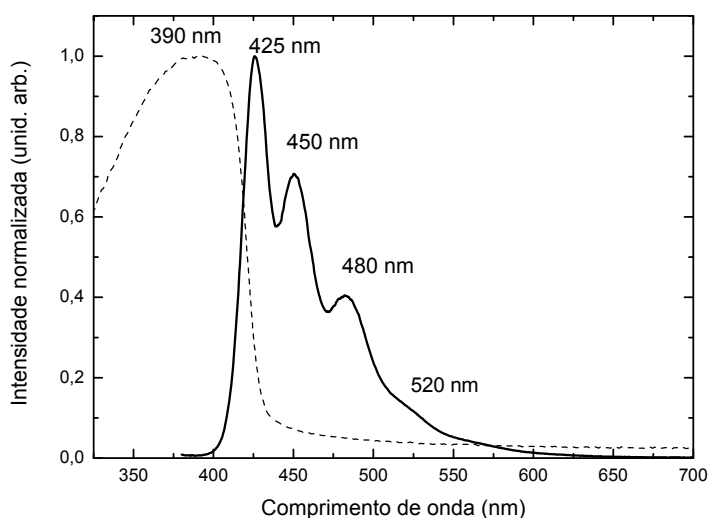


Figura 4.1 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha contínua) do LaPPS 10.

Como na maior parte dos casos relatados na literatura, o espectro de absorção do LaPPS 10 é largo, sem estados vibracionais definidos, com máximo em aproximadamente 390 nm^{43, 59, 68}.

O espectro de PL do LaPPS 10, mostrado na Figura 4.1, apresenta 3 picos e um ombro menos energético. O pico principal (00), em 425 nm está associado à transição puramente eletrônica, o segundo pico em 450 nm (01) à primeira banda vibracional, o terceiro pico em 480 nm (02) à segunda banda vibracional, e o ombro em 520 nm aparece devido à formação de aglomerados⁷⁷.

O espectro de absorção e emissão em filme do LaPPS 16 (PDHFPPV) à temperatura ambiente é mostrado na Figura 4.2. Assim como o LaPPS 10, o LaPPS 16 também foi excitado em 370 nm.

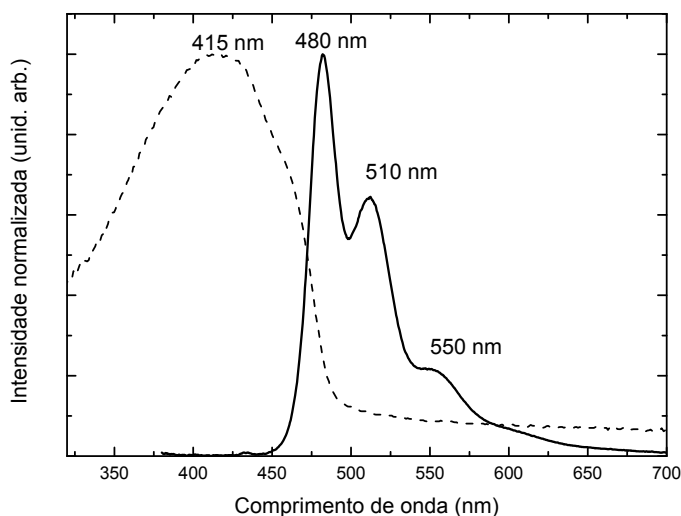


Figura 4.2 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha contínua) do LaPPS 16.

Como característica de polímero conjugado o LaPPS 16 também tem um espectro de absorção largo, sem definições. O máximo encontra - se em 415 nm, e à medida que diminui a energia, nota - se a presença de um ombro.

O espectro de emissão do LaPPS 16 também apresenta 3 picos, em 480 nm, 510 nm, correspondente às transições (00), (01) e em 550 nm a emissão de aglomerados ⁷⁸.

Na Figura 4.3 é apresentado o gráfico normalizado das medidas de absorção e fotoluminescência das amostras de filme, depositadas por *casting*, dos polímeros LaPPS 10 e LaPPS 16.

Na Figura 4.3 nota - se que há uma sobreposição espectral da emissão do LaPPS 10 com a absorção do LaPPS 16. Com essa sobreposição, há um indício de que possa ocorrer a transferência de energia do polímero com *gap* de maior energia (LaPPS 10), para o polímero com *gap* menor (LaPPS 16).

Na Figura 4.4 é apresentado o gráfico de excitação do LaPPS 10 com detecção em 425 nm, e do LaPPS 16, detectado em 476 nm.

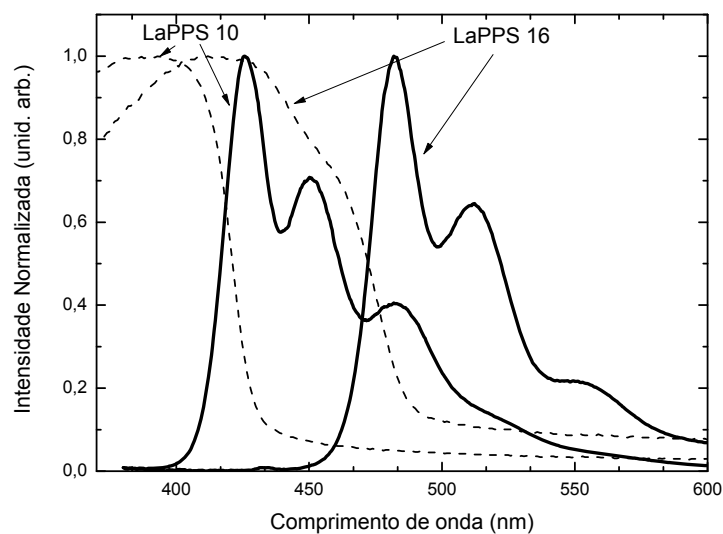


Figura 4.3 - Espectros normalizados de absorção (pontilhado) e PL (linha contínua) dos filmes de LaPPS 10 e LaPPS 16 sobre o quartzo, excitados em 370 nm, obtidos à temperatura ambiente ($T = 300$ K).

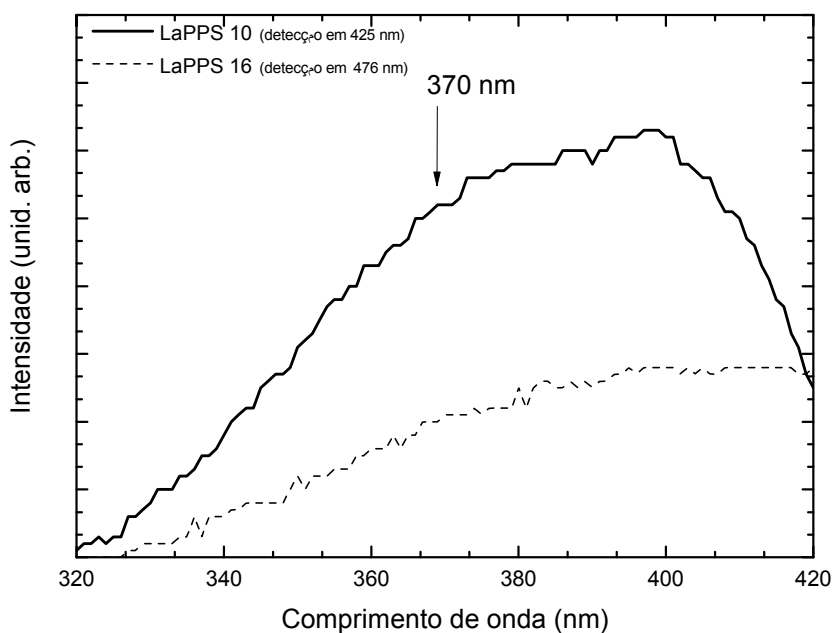


Figura 4.4 - Espectro de excitação do LaPPS 10 e LaPPS 16 em filme.

Pela Figura 4.4 pode - se perceber que ao excitar os polímeros com 370 nm (comprimento de onda de excitação das blendas), a eficiência de emissão é maior para o LaPPS 10 que para o LaPPS 16.

4.3 - BLENDA LAPPS 10: LAPPS 16

Na Figura 4.5 estão mostrados os espectros de emissão das blendas, excitadas com 370 nm, com várias concentrações de aceitador (LaPPS 16).

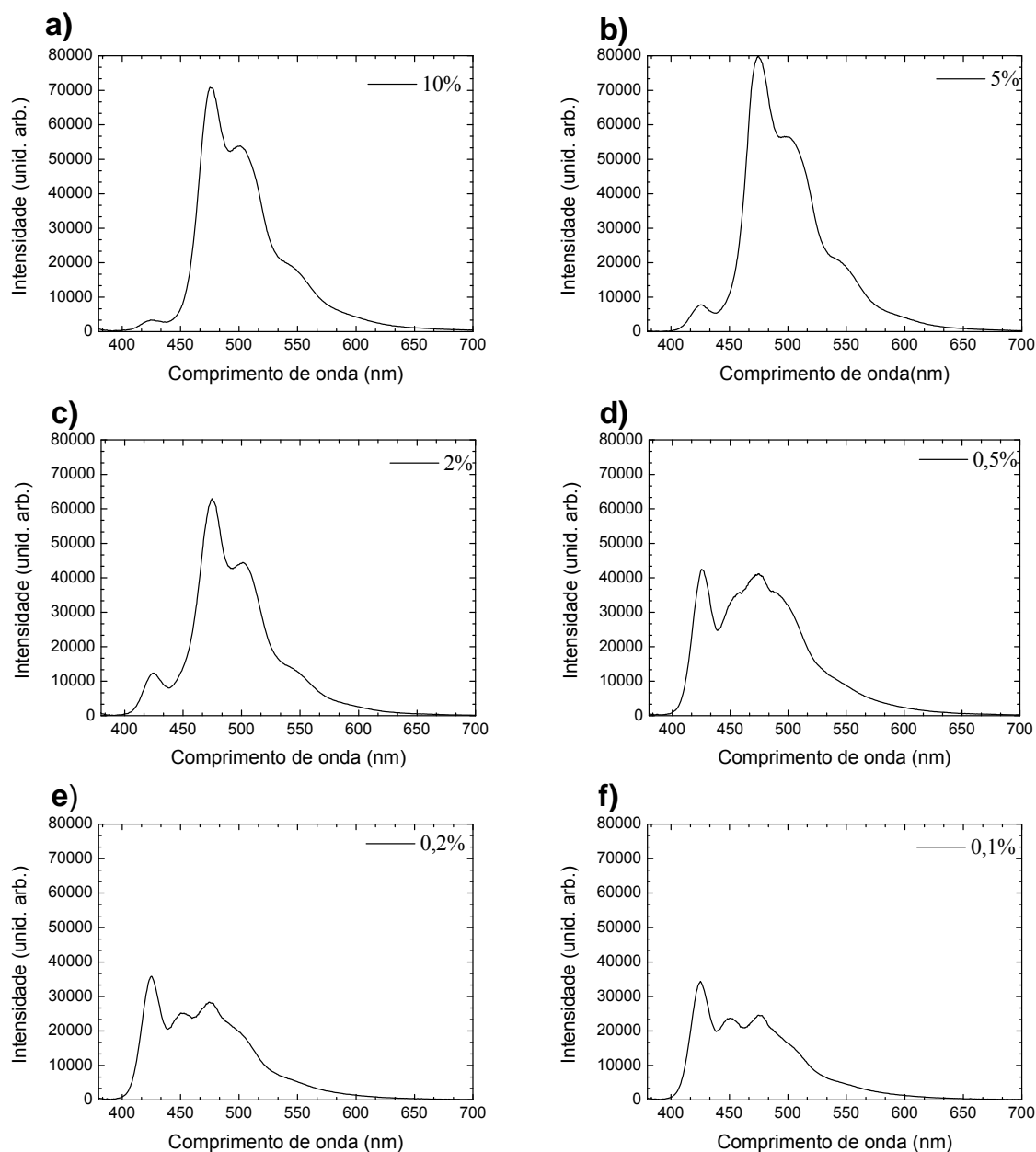


Figura 4.5 - Espectro da fotoluminescência das blendas LaPPS 10: LaPPS 16 com concentrações de aceitador a) 10%; b) 5%; c) 2%; d) 0,5%; e) 0,2%; f) 0,1%.

Na Figura 4.6, estão os espectros das blendas LaPPS 10: LaPPS 16 com as diferentes concentrações de aceitador.

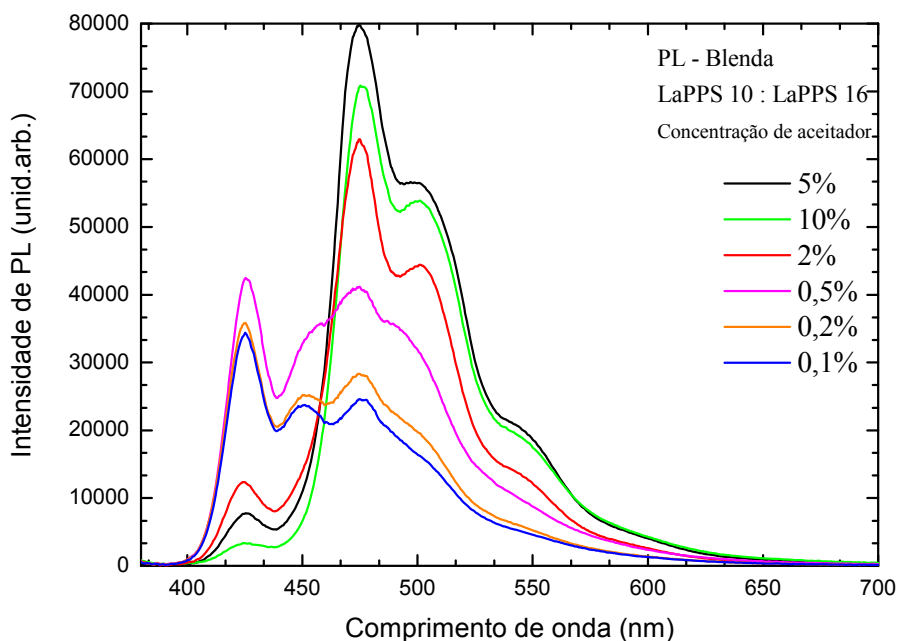


Figura 4.6 - Espectro da fotoluminescência das blendas LaPPS 10: LaPPS 16, excitadas em 370 nm com concentrações de aceitador variando entre 10% e 0,1%.

Conforme visto anteriormente, o pico de emissão em 425 nm corresponde ao polímero doador. Com 10% de aceitador na blenda, nota - se que a intensidade desse pico é baixa, comparado com os picos correspondentes ao polímero aceitador (480 nm, 520 nm, 550 nm). Esse fato ocorre porque grande parte da energia do doador está sendo transferida para o polímero aceitador. Na medida em que há um decréscimo na concentração relativa de aceitador no material, verifica - se o aumento da intensidade no pico em 425 nm, e uma queda nos demais. A blenda com 0,5% de LaPPS 16 apresenta emissão significativa tanto do doador quanto do aceitador.

Na Figura 4.7, mostra - se como varia a intensidade integrada, com a concentração de aceitador na blenda. A intensidade integrada da luz emitida da amostra cai, conforme diminui a quantidade de LaPPS 16 na blenda. Com 0,5%, além de ter emissão de ambos os polímeros, não há uma queda significativa comparada com concentrações mais baixas de aceitador.

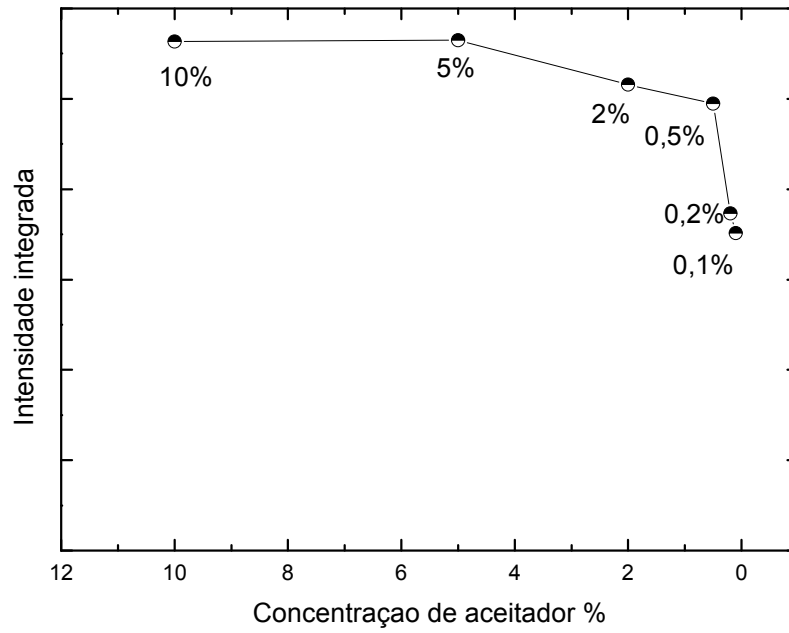


Figura 4.7 - Intensidade integrada das blendas LaPPS 10 : LaPPS 16 em função da concentração de aceitador (10% a 0,1%)

Percebe - se nitidamente a diferença entre as blendas. Na Figura 4.8 estão mostrados as imagens dos filmes excitados em 370 nm.

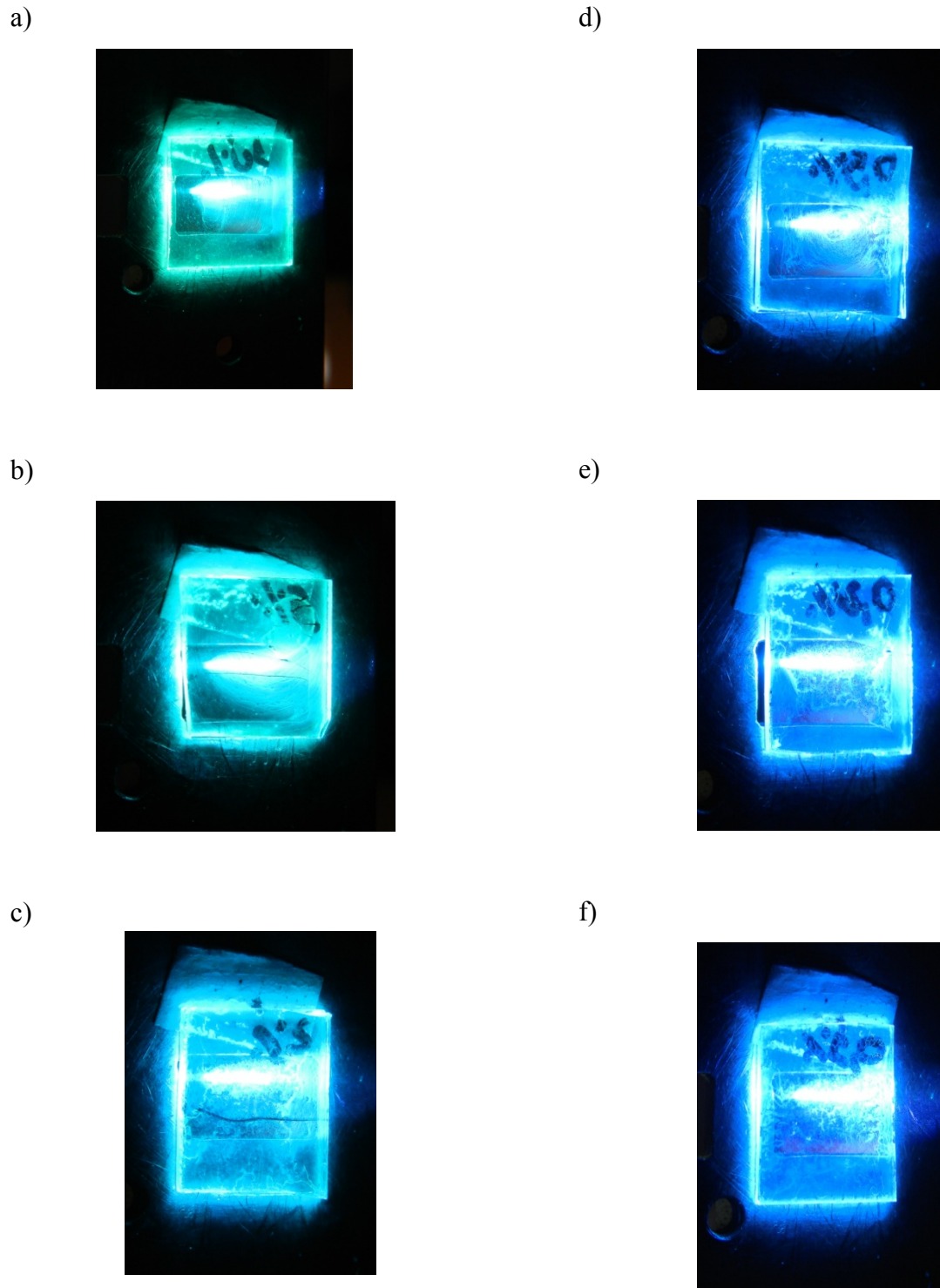


Figura 4.8 - Imagem das blendas com a) 10%; b) 5%; c) 2%; d) 0,5%; e) 0,2%; f) 0,1% de LaPPS 16 excitados em 370 nm.

As cores das blendas variam visivelmente do verde para o azul, à medida que diminui o aceptor na mistura

4.4 - MDMO - PPV

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros normalizados de absorção (pontilhado) e emissão (linha) do MDMO - PPV em filme. Para aquisição da PL foi feita a excitação em 457,9 nm.

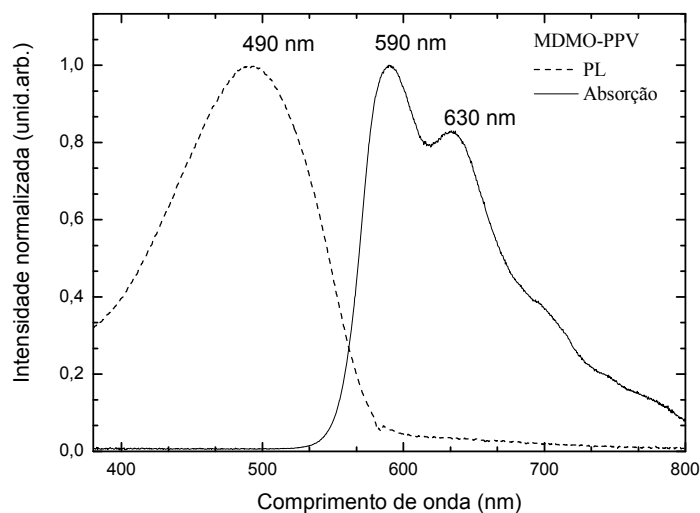


Figura 4.9 - Espectro de absorção (pontilhado) e emissão (linha) do MDMO - PPV

O espectro de absorção do MDMO - PPV é largo com pico em 490 nm. Já o espectro de emissão do polímero apresenta dois picos definidos em 590 nm e 630 nm. Eles correspondem às transições 00 e 01, respectivamente.

O MDMO - PPV emite na região do laranja - vermelho. Na Figura 4.10 está mostrada a fotografia da emissão pelo polímero, quando excitado com laser de Ar⁺.

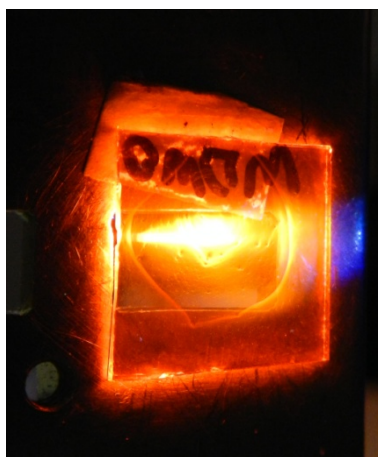


Figura 4.10 - Foto da emissão do MDMO - PPV.

4.5 - LAPPS 10 : LAPPS 16 : MDMO - PPV

Inserindo o MDMO - PPV, polímero emissor no vermelho, nota - se, como esperado, que o espectro de emissão da blenda ternária ficou mais amplo, abrangendo grande parte do visível. Na Figura 4.11, está apresentada a emissão das blends, mantendo fixa a razão entre o LaPPS 10 e o LaPPS 16, e alterando a concentração relativa do MDMO - PPV, com 5%, 2%, 1% e 0,5%.

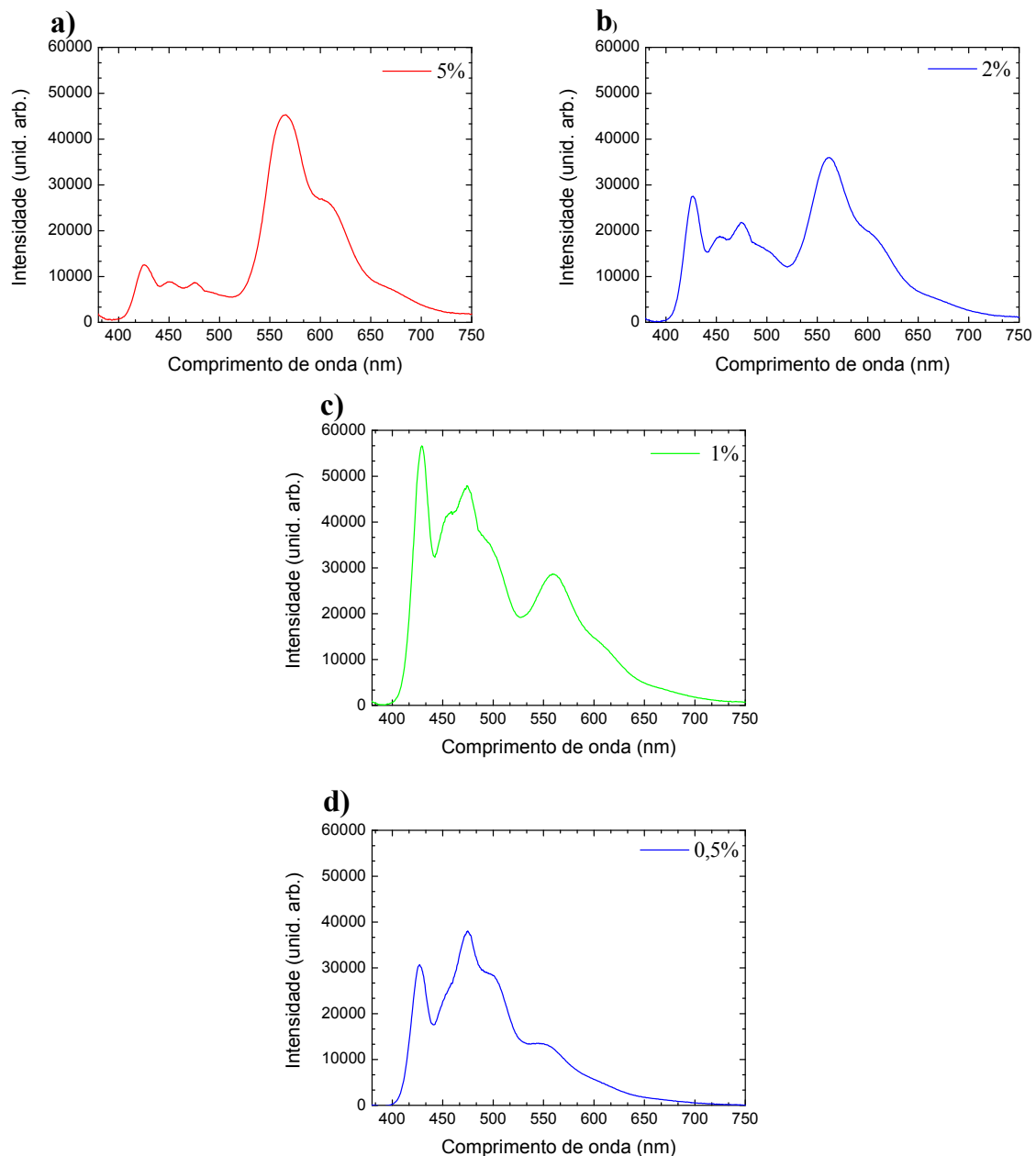


Figura 4.11 - Emissão da blenda ternária LaPPS 10 : LaPPS16 : MDMO - PPV, variando a concentração de MDMO - PPV na blenda a) 5% b) 2% c) 1% d) 0,5%

Na Figura 4.12 a seguir são mostrados os espectros juntos, para facilitar a comparação, da emissão das blendas com as concentrações relativas de MDMO - PPV variando de 5% a 0,5%. Nota - se que para concentrações mais altas do terceiro polímero, há grande transferência de energia dos demais polímeros para ele. Assim, o espectro possui intensidade de emissão maior nessa região. À medida que reduz a concentração relativa de MDMO - PPV, há uma transferência parcial dos demais polímeros, e conseqüente emissão mais intensas nas demais regiões do espectro. A blenda que contém menor concentração do terceiro polímero apresentou baixa intensidade de emissão do polímero, e um aumento dos demais polímeros.

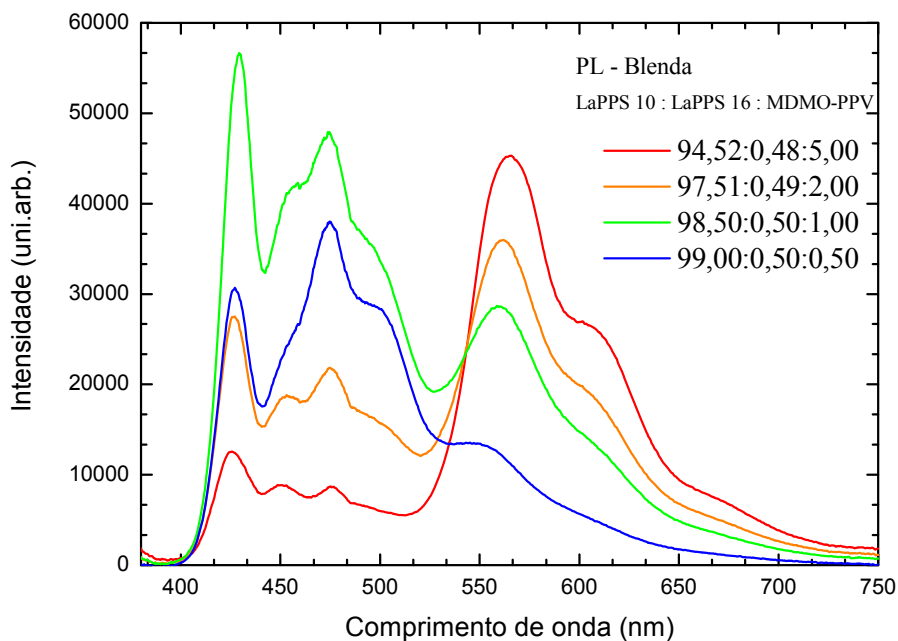


Figura 4.12 - Espectro de emissão das blendas ternárias.

Na Figura 4.13, são mostrados as fotografias da emissão das blendas.

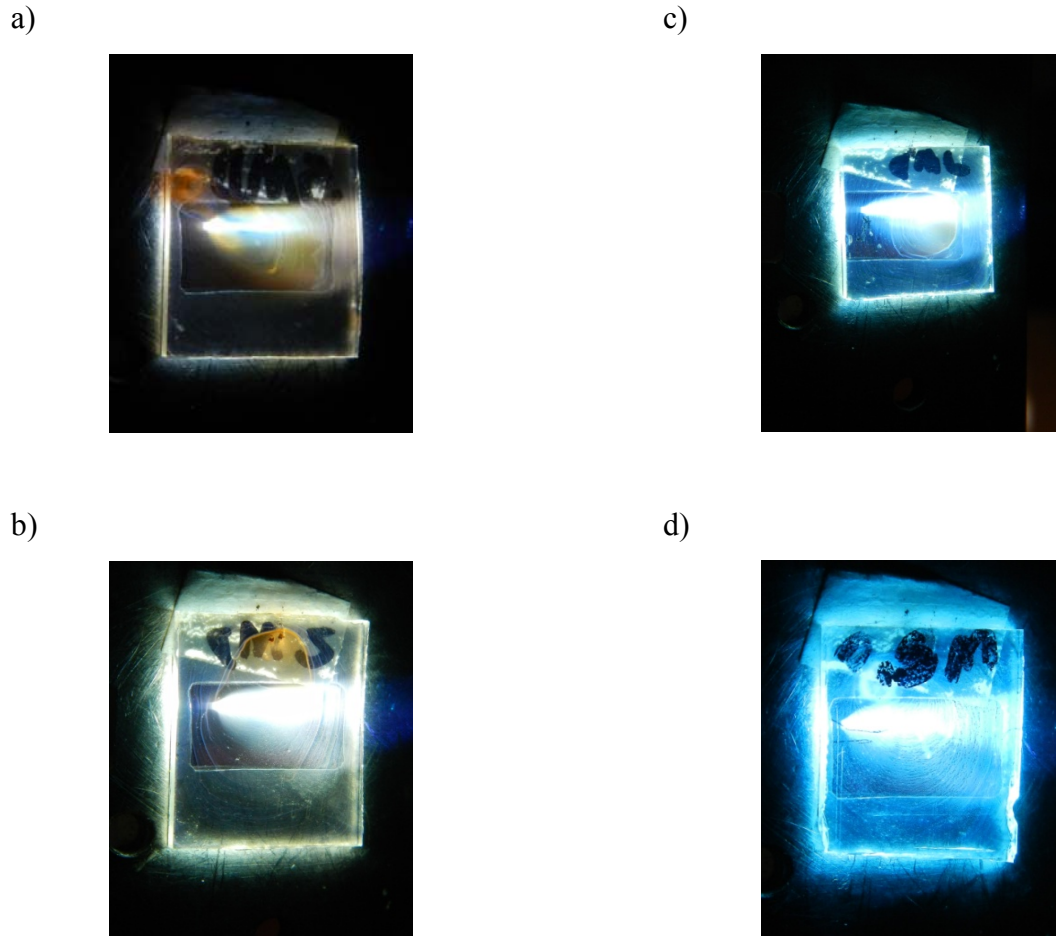


Figura 4.13 - Fotos das blendas a)5%; b)2%; c)1%; d)0,5% de MDMO - PPV

Percebe-se diferença na cor das blendas. Partindo do laranja, à medida que há um decréscimo da concentração de MDMO - PPV na blenda, a amostra passa a emitir mais próximo do branco, até o limite de 1% de MDMO - PPV. Quando está com concentração do polímero emissor no vermelho menor do que 1%, a blenda emite uma cor azulada.

Fazendo o gráfico da intensidade integrada da emissão das blendas (Figura 4.14) nota-se que há uma queda na intensidade da emissão do polímero com a concentração de 0,5% de MDMO - PPV

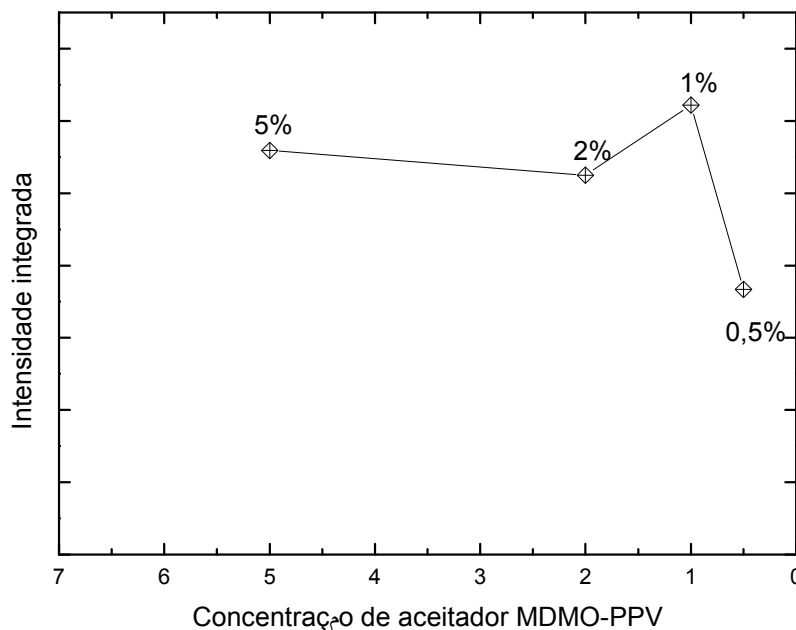


Figura 4.14 - Intensidade integrada em função da concentração de aceitador na blenda ternária.

A blenda que mais se aproxima do branco, pela percepção visual, é a com concentração de 2% de MDMO - PPV. Através da intensidade integrada, nota - se que sua emissão não caiu significativamente quando comparada com as demais concentrações. Verificando através das coordenadas CIE, nota - se que essa blenda também foi a que mais se aproximou da coordenada (0,33; 0,33).

Na Tabela 2 estão apresentados os respectivos valores das coordenadas X e y .

Tabela 2 - Coordenada CIE da fotoluminescência das blendas ternárias.

| BLENDA (% MDMO - PPV) | X | Y |
|--------------------------|------|------|
| 5% | 0,44 | 0,40 |
| 2% | 0,35 | 0,35 |
| 1% | 0,26 | 0,29 |
| 0,5% | 0,22 | 0,29 |

Nota - se que quanto menor a concentração de MDMO - PPV na blenda, a emissão aproxima - se do par 0,33 para X e 0,33 para y . Na Figura 4.15 estão representadas as coordenadas em forma de gráfico, em função da concentração do polímero emissor no vermelho. Os pontos em triângulos representam as coordenadas X para as diferentes concentrações, e os pontos em círculos a coordenada y . Como referência, os pontos em asteriscos representam a coordenada para o ponto branco.

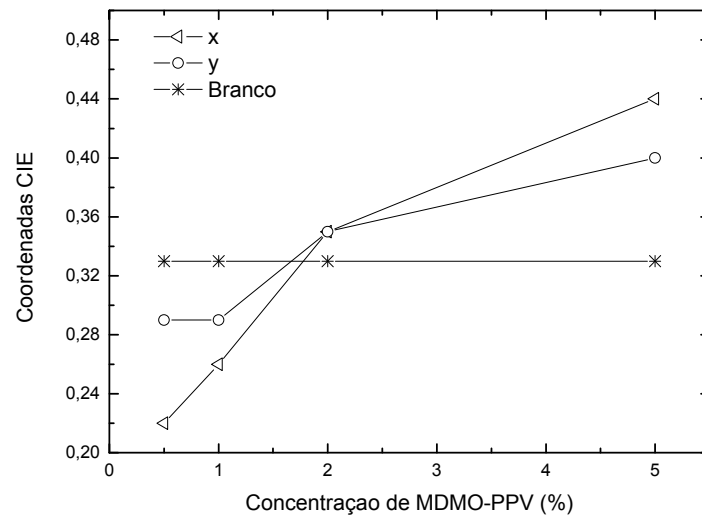


Figura 4.15 - Coordenadas X e y do diagrama de cromaticidade para as blendas ternárias, em função da concentração do polímero emissor no vermelho (MDMO - PPV).

Dentre as quatro concentrações diferentes de MDMO - PPV na blenda, a fotoluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV foi a que mais se aproximou da coordenada correspondente a cor branca.

4.6 - DISPOSITIVOS ELETROLUMINESCENTES (OLEDS)

Como a confecção do dispositivo emissor de luz (OLED) é nova no laboratório de Óptica e Optoeletrônica da UEL, a metodologia está sendo aperfeiçoada para atingir melhor desempenho. Assim, apenas alguns dispositivos tiveram resposta esperada. A seguir, serão apresentados os dados de eletroluminescência das blendas LaPPS 10: LaPPS 16: MDMO - PPV com concentrações de 2% de MDMO - PPV (97,51: 0,49: 2,00) e 0,5% de MDMO - PPV (99,00: 0,50: 0,50). Com as demais concentrações não foi possível a aquisição de dados, por possíveis degradações no dispositivo.

4.6.1 - Níveis de energia

Na Figura 4.16 são apresentados os níveis de energia do OLED. As informações de HOMO e LUMO para os polímeros e função trabalho dos metais, foram extraídas das referências citadas no capítulo 3.

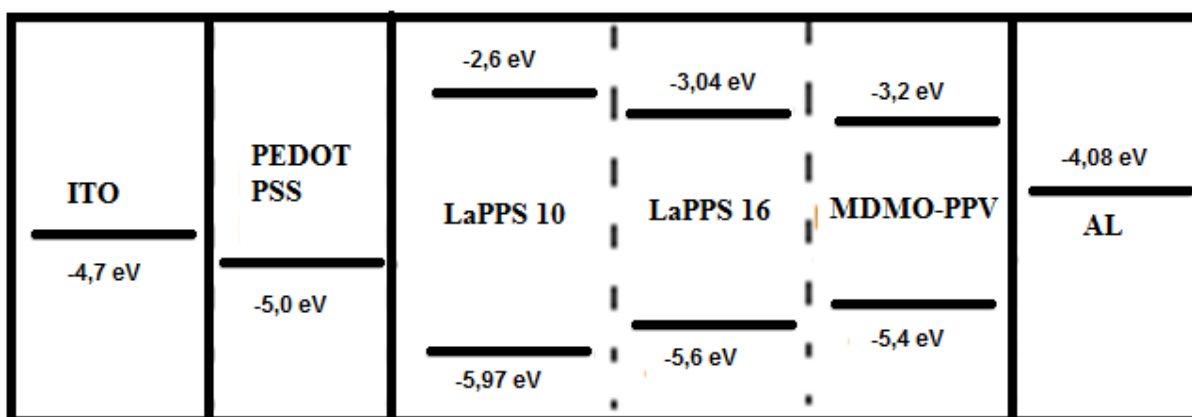


Figura 4.16 - Níveis de energia no OLED.

Uma vez que a camada ativa de cada dispositivo é uma blenda composta pelos três polímeros, não é possível esboçar uma sequência de barreiras de energia enfrentadas pelas cargas que são injetadas no dispositivo. Mas, como a concentração de LaPPS 10 é muito maior que a concentração dos demais polímeros, há maior probabilidade de excitar o LaPPS

10 e ocorrer transferência de energia para o LaPPS 16 e MDMO - PPV, do que excitação direta do segundo e terceiro polímero.

4.6.2 - Blenda com 2% de MDMO - PPV (97,51: 0,49: 2,00)

4.6.2.1 - Medidas elétricas

As medidas elétricas $I \times V$ realizadas na amostra com 2% de MDMO - PPV estão representadas na Figura 4.17.

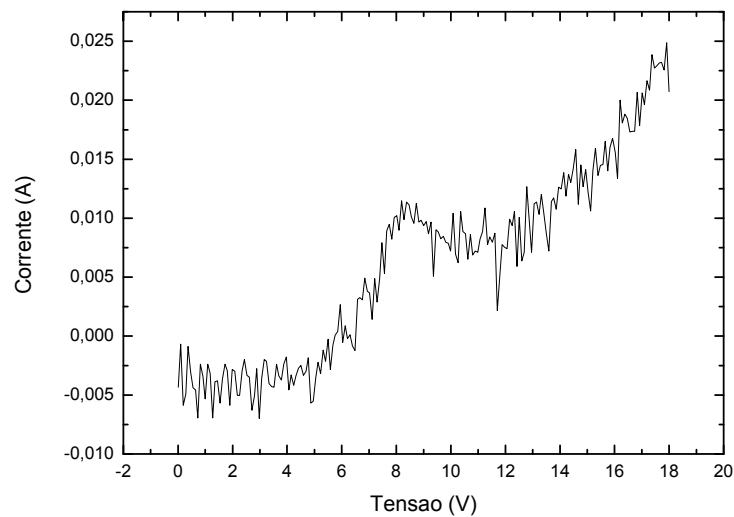


Figura 4.17 - Caracterização elétrica ($I \times V$) na amostra de 2% de MDMO - PPV

Conforme esperado, a Figura mostra a curva de corrente - tensão para o dispositivo, exibindo característica de diodo. O dispositivo opera com tensão baixa, tendo uma tensão limiar de 14 V.

4.6.2.2 - Eletroluminescência

Na Figura 4.18 está apresentado o espectro de eletroluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV com tensão de 22 V. Em 430 nm nota - se uma emissão de menor intensidade correspondente à emissão do primeiro polímero (LaPPS 10). Percebe - se que há uma emissão de intensidade muito maior em 550 nm. Esse pico corresponde a emissão (00) do MDMO - PPV, juntamente com a emissão de aglomerados do LaPPS 10 e do LaPPS 16. Entre os dois picos, em torno de 500 nm, está a região que corresponde a emissão do segundo polímero (LaPPS 16).

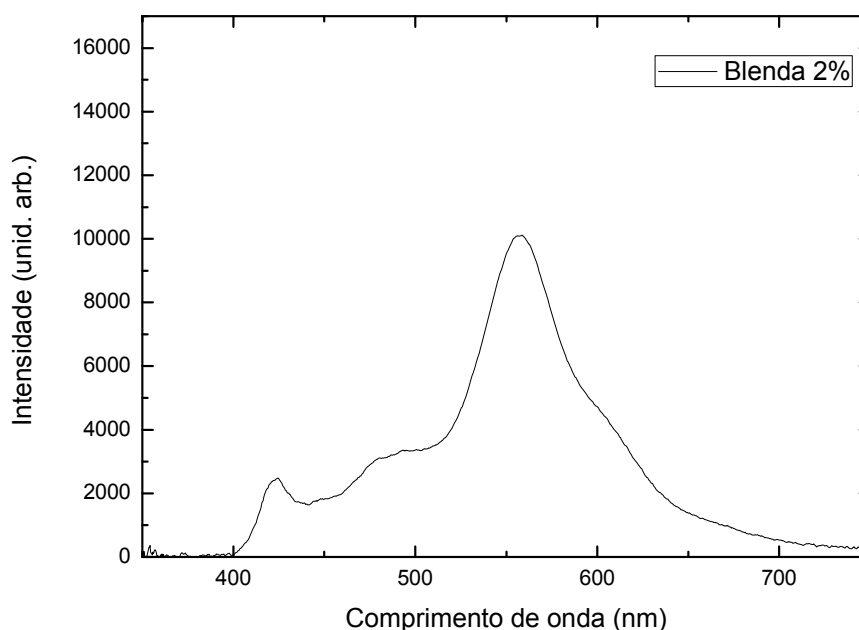


Figura 4.18 - Espectro de eletroluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV.

Na Figura 4.19 estão apresentados os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência para a blenda com 2% de MDMO - PPV. Para a eletroluminescência a intensidade relativa dos picos aumenta na região do vermelho comparada com a fotoluminescência. Isso também foi percebido em outros trabalhos^{47, 77 - 82}.

O que deve ser a principal causa da diferença entre os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência é a forma pela qual os polímeros são excitados.

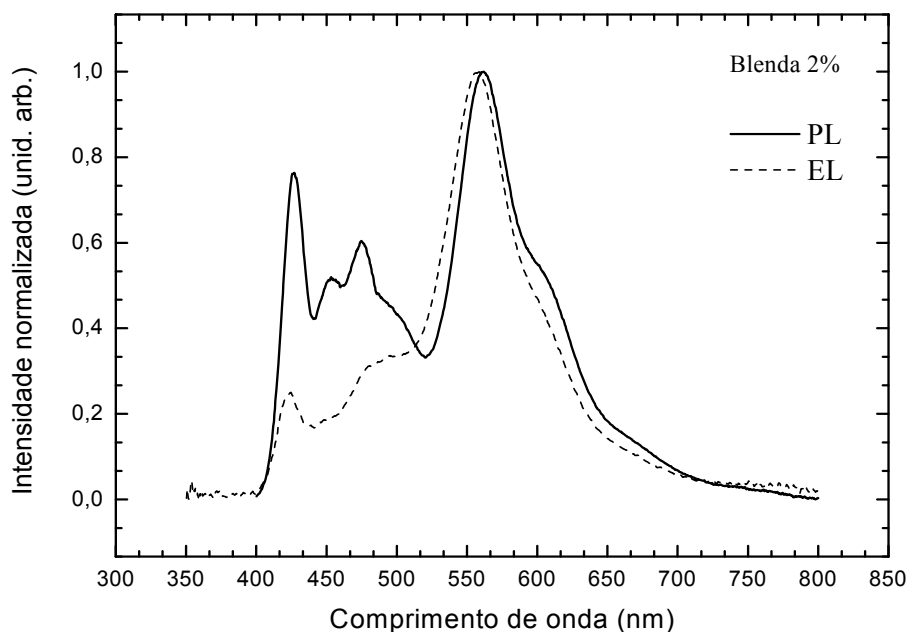


Figura 4.19 - Espectro de PL (linha contínua) e EL (traços) da blenda ternária com 2% de MDMO - PPV

Na PL, a blenda é excitada por fótons com energia alta o suficiente para excitar o polímero com *gap* maior (LaPPS 10) e, como esse polímero está em quantidade maior, tem-se que um grande número de moléculas do LaPPS 10 serão excitados e, a partir delas, pode ocorrer tanto a emissão por elas mesmo, como a transferência para os outros polímeros de *gap* menor.

Na EL ocorre a injeção de elétrons de um lado da camada ativa e de buracos do outro lado. Então para analisar o que ocorre é necessário analisar a posição em energia dos HOMOs e LUMOs de cada polímero (Figura 4.16). No caso da injeção de buracos no LaPPS 10, que está em quantidade muito maior, esse buraco tenderá a ir para regiões mais favoráveis em energia, acabando no MDMO - PPV. O mesmo ocorre para o elétron e, assim, a tendência é os elétrons e buracos terminarem no MDMO - PPV, e, dessa maneira formarem o éxciton e emitirem na região característica do MDMO - PPV. Só uma fração pequena de elétrons e buracos vão se encontrar no LaPPS 10 ou no LaPPS 16, formar o éxciton e emitir antes de irem para o MDMO - PPV.

Alguns estudos apontam que a emissão eletroluminescente da formação de aglomerados no polímero é mais eficiente do que a emissão das formas isoladas. Os aglomerados, por apresentarem fase mais cristalina, agem como *trap* (armadilha) para os

portadores de carga. Conforme visto anteriormente na PL dos polímeros isolados (Fig 4.1 e 4.2), o pico de 520 nm para o LaPPS 10 e 550 nm, correspondem à formação de aglomerados nos respectivos polímeros. Visto que na eletroluminescência, o pico mais intenso corresponde a aproximadamente 550 nm, a emissão dos aglomerados pode ser a causa deste aumento na intensidade⁷⁹.

Outro aspecto importante que pode influenciar quanto à distinção entre a fotoluminescência e a eletroluminescência é quanto à morfologia dos filmes. Para as medidas de fotoluminescência os filmes foram depositados por *casting*, enquanto para a confecção do dispositivo foi depositado por *spin coating*⁷⁷. Na fotoluminescência não foi possível realizar as deposições via *spin coating*, pois os filmes muito finos prejudicaram as medidas ópticas. Na eletroluminescência fez - se necessária deposição por *spin coating* devido a necessidade de ter - se filmes finos como camada ativa.

Ao variar a tensão aplicada no dispositivo, observou - se uma mudança na intensidade do espectro de eletroluminescência. Na Figura 4.20 estão apresentados os espectros variando a tensão de 14 V a 22 V.

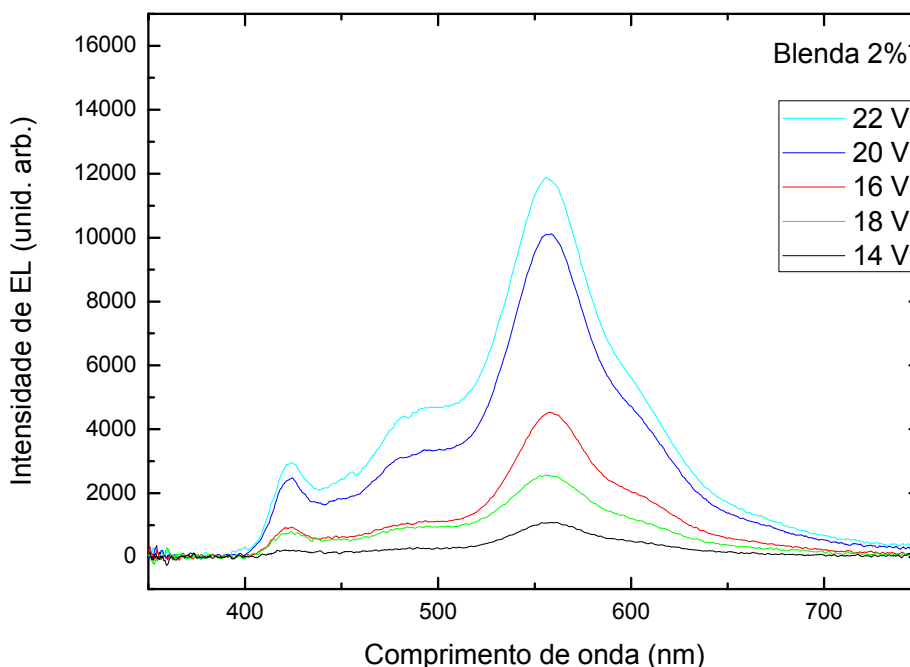


Figura 4.20 - Espectros de eletroluminescência para a blenda com 2% de MDMO - PPV variando a tensão de 14 V a 22 V .

À medida que a tensão é aumentada, o espectro apresenta um aumento na intensidade da emissão na região do azul, em aproximadamente 425 nm. Fazendo a razão entre os picos mais intensos, 550 nm e 430 nm, conforme é apresentado na Figura 4.21, nota - se que com o aumento da tensão, o pico em 430 nm aumenta, e a razão entre os picos alteram - se. Isso deve - se ao saturamento da emissão do MDMO - PPV, fazendo com que os elétrons e buracos injetados não desloquem - se para o nível menos energético, pois já estão populados. Conforme Tabela 3, à medida que aumenta a tensão o par de coordenadas altera - se pouco.

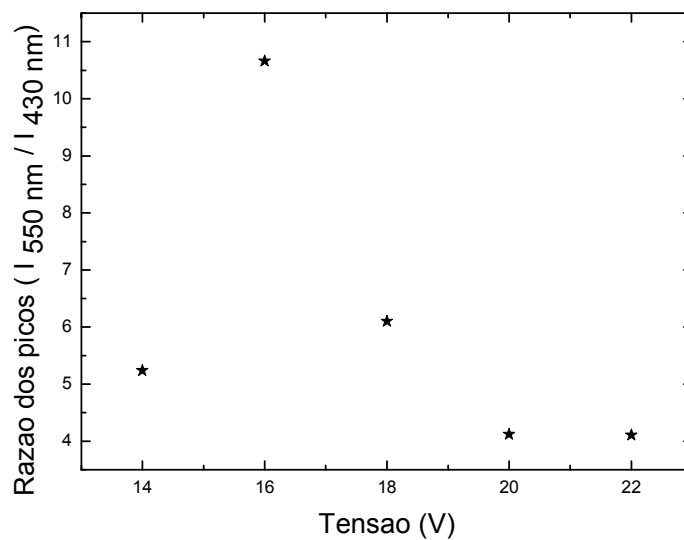


Figura 4.21 - Razão entre os picos 550 nm e 430 nm para cada tensão aplicada

Tabela 3 - Coordenada CIE da fotoluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV.

| TENSÃO | X | Y |
|--------|------|------|
| 14 V | 0,40 | 0,46 |
| 16 V | 0,39 | 0,46 |
| 18 V | 0,41 | 0,46 |
| 20 V | 0,39 | 0,45 |
| 22 V | 0,38 | 0,45 |

Comparando as coordenadas X e y da blenda LaPPS 10: LAPPS 16: MDMO - PPV com 2% de MDMO - PPV para as medidas de foto e eletroluminescência, nota - se que houve um afastamento do ponto branco 0,33 e 0,33. Na Tabela 4 estão mostradas as coordenadas CIE para PL e EL.

Tabela 4 - Coordenada CIE da fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL) da blenda com 2% de MDMO - PPV.

| | X | Y |
|---------------|------|------|
| PL | 0,35 | 0,35 |
| EL | 0,39 | 0,45 |
| BRANCO | 0,33 | 0,33 |

Isso sugere que as blendas que possuem menor concentração do polímero emissor no vermelho podem aproximar - se do ponto desejado.

Na Figura 4.22 está a fotografia da eletroluminescência do dispositivo.



Figura 4.22 - Fotografia da eletroluminescência da blenda com 2% de MDMO - PPV

4.6.3 - Blenda com 0,5% de MDMO - PPV (99,00:0,50:0,50)

4.6.3.1 - Medidas elétricas

As medidas elétricas $I \times V$ realizadas na amostra com 0,5% de MDMO - PPV estão representadas na Figura 4.23.

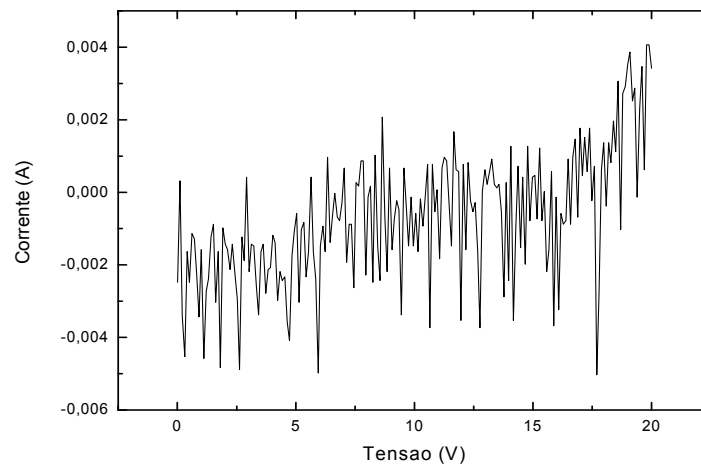


Figura 4.23 - Caracterização elétrica ($I \times V$) na amostra de 0,5% de MDMO - PPV

4.6.3.2 - Eletroluminescência

Na Figura 4.24 está apresentado o espectro de eletroluminescência da blenda com 0,5% de MDMO - PPV. Nota - se que houve uma queda na emissão para comprimentos de onda mais baixos e um aumento no pico correspondente a emissão do 2º polímero (LaPPS 16). Mas, a emissão na região do azul continua sendo menos intensa.

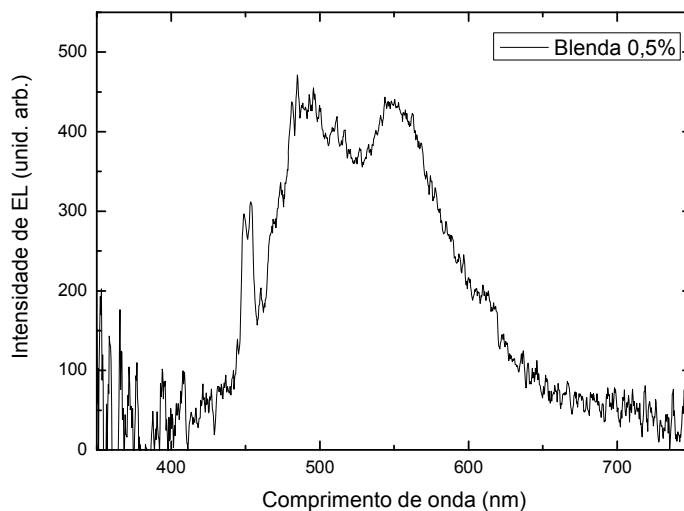


Figura 4.24 - Espectro de eletroluminescência, a 24 V, para a blenda ternária com 0,5% de MDMO - PPV.

Na Figura 4.25 estão os espectros normalizados de eletroluminescência da blenda com 2% e com 0,5% de MDMO - PPV. É visto que com menor concentração do polímero vermelho, a eletroluminescência passa a cobrir maior área do espectro visível.

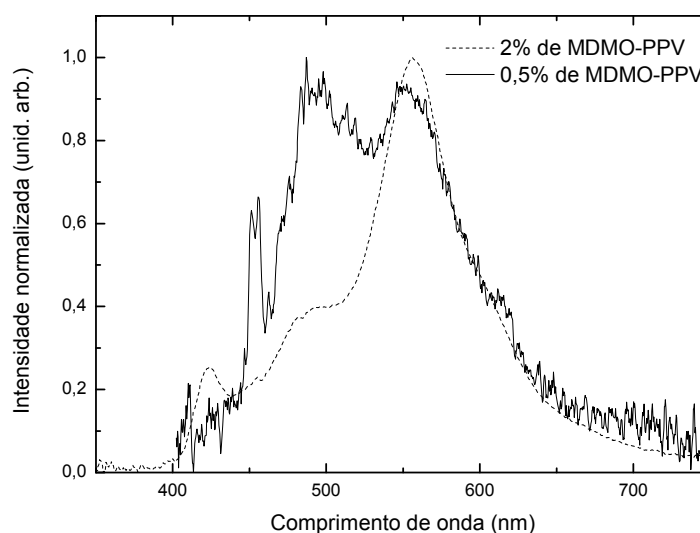


Figura 4.25 - Espectros de eletroluminescência das blends com 2% de MDMO - PPV (tracejado) e com 0,5% de MDMO - PPV (contínuo).

Isso é confirmado pelas coordenadas CIE, pois, conforme Tabela 5, a coordenada X da blenda apresentou valor mais próximo do ponto branco.

Tabela 5 - Coordenada CIE dos dispositivos com diferentes concentrações das blends

| DISPOSITIVO | X | Y |
|---------------|------|------|
| 0,5% | 0,33 | 0,46 |
| 2% | 0,39 | 0,45 |
| Branco | 0,33 | 0,33 |

Conforme Figura 4.26, nota - se que o espectro de fotoluminescência é diferente do espectro de eletroluminescência. Assim como visto para a blenda com 2% de MDMO - PPV, a eletroluminescência tem intensidades maiores para menores comprimentos de onda.

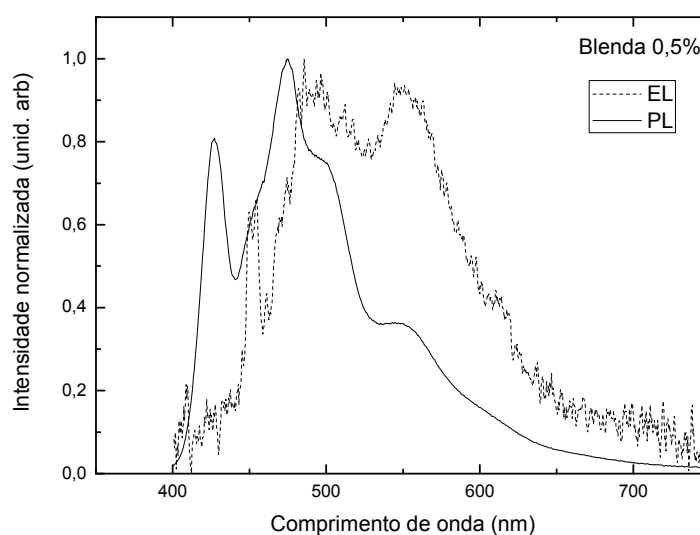


Figura 4.26 - Espectros de fotoluminescência (linha contínua) e eletroluminescência (linha tracejada) da blenda com 0,5% de MDMO - PPV.

5 - CONCLUSÃO

Os polímeros derivados do fluoreno, LaPPS 10 e LaPPS 16, apresentam espectro de absorção largo, característico dos polímeros conjugados. Através da fotoluminescência, com excitação em 370 nm, pode - se observar a emissão da transição entre o estado excitado e o fundamental, e também, a emissão dos aglomerados de ambos os polímeros. O LaPPS 10 apresenta emissão no azul, enquanto o LaPPS 16 no verde.

O espectro de absorção do LaPPS 16 sobrepõe - se ao espectro de emissão do LaPPS 10, apresentando uma das condições necessárias para a transferência de energia entre eles.

As blendas LaPPS 10: LaPPS 16 apresentaram transferência de energia. À medida que se reduz a concentração de aceitador na mistura, nota - se o aumento da intensidade da emissão do doador e queda da emissão do aceitador. Isso ocorre, porque não há transferência total da energia, mas sim, parcial, ocasionando a emissão de ambos os polímeros. Com a redução de aceitador na blenda, nota - se a mudança na cor da emissão das blendas, partindo do verde (maior concentração de aceitador) e gradualmente indo para o azul (menor concentração de aceitador).

O espectro de absorção do MDMO - PPV se sobrepôs ao da emissão da blenda LaPPS 10: LaPPS 16, apresentando a possibilidade de transferência de energia para o terceiro polímero.

A fotoluminescência (excitação em 370 nm) das blendas ternárias com várias concentrações de MDMO - PPV confirmou a transferência de energia entre os polímeros. Há redução da emissão no laranja/vermelho à medida que há um decréscimo de MDMO - PPV na blenda. Através do diagrama de cromaticidade CIE para menor concentração de MDMO - PPV na blenda, a coordenada X e Y aproxima - se do ponto branco (0,33;0,33). A cor referente à emissão fotoluminescente da blenda com 2% de MDMO - PPV é a que mais se aproximou do ponto branco.

Dentre os dispositivos confeccionados, apenas os dispositivos com as blendas 2% e 0,5% de MDMO - PPV funcionaram. Os dispositivos operaram com tensões 14 V e 20 V, respectivamente. Suas curvas características correspondem a de um diodo, conforme esperado.

O dispositivo com a blenda de 0,5% teve emissão eletroluminescente sobre maior parte do espectro em comparação com a blenda de 2%,, embora a intensidade da emissão tenha sido bem menor.

A partir do espectro de eletroluminescência, nota - se uma diferença quando comparado com a fotoluminescência. Essa distinção foi atribuída a diferença na maneira como se dá a excitação, à diferença entre a morfologia dos filmes, e ao fato da emissão eletroluminescente ser mais eficiente em aglomerados.

À medida que varia - se a tensão aplicada no dispositivo o espectro de eletroluminescência altera - se, havendo aumento da emissão na região do azul. Isso deve - se a saturação das emissões na região do MDMO - PPV. As coordenadas CIE dos espectros de eletroluminescência se afastam mais das coordenadas do ponto branco do que as do espectro de fotoluminescência.

6 - PUBLICAÇÕES DO TRABALHO

WOUK, L. C. ; FRANCHELLO, F. ; SILVA, M. A. T. ; LAURETO, E. ; DIAS, I. F. L. ; DEUS, J. F. ; DUARTE, J. L. . Optical properties blends PDHF:PDHFPPV and PDHF:PMMA:PDHFPPV. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. Anais do XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013.

WOUK, L. C. ; FRANCHELLO, F. ; SILVA, M. A. T. ; LAURETO, E. ; DIAS, I. F. L. ; DUARTE, J. L. ; DEUS, J. F. . Control of energy transfer in polymer blends PDHF:PDHFPPV. In: XII Encontro da SBPMat, 2013, Campos do Jordão. Anais XII Encontro da SBPMat, 2013.

7 - TRABALHOS FUTUROS

- Aprimorar as técnicas para confecção dos dispositivos, a fim de eliminar possíveis falhas que possam influenciar na preparação dos OLEDs;

- Preparar um dispositivo com menor concentração de MDMO - PPV;

- Encontrar algum método que aumente a emissão do polímero no azul. Alguns estudos inserem um material opticamente inerte que atue apenas como espaçador, diminuindo a eficiência na transferência de energia;

- Utilizar moléculas fosforescentes como aceitadoras, na blenda com LaPPS 10 e LaPPS 16.

8 - REFERÊNCIAS

1. KAMTEKAR, K. T.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. Recent Advances in White Organic Light - Emitting Materials and Devices (WOLEDs). **Advanced Materials**, v. 22, p. 572 - 582, (2010).
2. AKCELRUD, L. Electroluminescent polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 875 - 962, (2003).
3. RESENDE, M. S. **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**. 1. ed. Recife: UFPE, v. I, (1996).
4. YANG, Z.; HU, B.; KARASZ, F. E. Contributions of nonconjugated spacers to properties of electroluminescent block copolymers. **Pure and Applied Chemical**, n. A35(2), p. 233 - 247, (1998).
5. ROTHBERG, L. J.; LOVINGER, A. J. Status and prospects for organic electroluminescence. **J. Mater. Res.**, v. 11, p. 3174 - 3184, (1996).
6. FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, v. 397, p. 121 - 128, (1999).
7. DINI, D. Electrochemiluminescence from Organic Emitters. **Chem. Mater**, n. 17, p. 1933 - 1945, (2005).
8. BURROUGHES, J. H. et al. Light - emitting diodes based on conjugated polymers. **Nature**, v. 347, p. 539 - 541, (1990).
9. BERNIUS, M. T. et al. Progress with Light - Emitting Polymers. **Adv. Mater**, v. 12, n. 23, (2000).
10. REINEKE, S. et al. White organic light - emitting diodes with fluorescent tube efficiency. **Nature**, v. 459, p. 234 - 238, May (2009).
11. GREF. **Leituras de física:** óptica para ver, fazer e pensar. Disponível em: <<http://www.if.usp.br/gref/optica/optica2.pdf>>. Acesso em: 22 fevereiro 2014.
12. LEE, T. - W. et al. White emission from a ternary polymer blend by incomplete cascade energy transfer. **Synthetic Metals**, v. 122, p. 437 - 441, (2001).
13. ANDRADE, B. W. D.; FORREST, S. R. White Organic Light - Emitting Devices for Solid - State Lighting. **Adv. Materials**, v. 18, September (2004).
14. KANG, J. - M. et al. Poly(arylenevinylene) blends for white light emitting diodes. **Current Applied Physics**, v. 6, p. 756 - 759, (2006).

15. HOU, L. et al. Efficient solution - processed small - molecule single emitting layer electrophosphorescent white light - emitting diodes. **Organic Electronics**, v. 11, p. 1344 - 1350, (2010).
16. HWANG, D. - H.; PARK, M. - J.; LEE, C. White LEDs using conjugated polymer blends. **Synthetic Metals**, v. 152, p. 205 - 208, (2005).
17. LI, J. et al. White polymer light emitting diodes with multi - layer device structure. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 36 - 40, (2009).
18. MONDAL, E. et al. Molecular Topology Tuning of Bipolar Host Materials Composed of Fluorene - Bridged Benzimidazole and Carbazole for Highly Efficient Electrophosphorescence. **Chemistry A European Journal** , v. 19, p. 10563 - 10572, (2013).
19. MONDAL, E. et al. Fluorene - Based Asymmetric Bipolar Universal Hosts for White Organic Light Emitting Devices. **Advanced Functional Materials**, v. 23, p. 3096 - 3105, (2013).
20. BASAK, S. et al. White Light Emitting Films from Eu(III) Complexed Copolymers of Alternating Fluorene and Bis(pyrazolyl)pyridine Derivatives. **Macromolecules**, v. 46, p. 362 - 369, (2013).
21. CURY, L. A. Absorção e Fotoluminescência em Polímeros conjugados. **Grupo de óptica de semicondutores - Departamento de física ICEX** . Disponível em: <<http://www.icex.ufmg.br/>>. Acesso em: Agosto 2012.
22. VALEUR, B. "**Molecular Fluorescence: Principles and Applications**". Paris: Wiley - VCH Verlag GmbH, (2001).
23. ATHIKNS, P. **Physical Chemistry**. 8^a. ed. Oxford: Oxford, (2006).
24. THEREZIO. Análise das propriedades ópticas e caracterização do poli(3 - octiltiofeno)sintetizado eletroquimicamente. **Dissertação - UEL**, Londrina, 2009.
25. LIDZEY, D.; JONES, R. The University of Sheffield: Department of Physics and Astronomy. **physics teaching** . Disponível em: <<http://www.shef.ac.uk/physics/teaching/phy411c/>>. Acesso em: Agosto 2012.
26. MOLITON, A.; HLORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting pi - conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, p. 1397 - 1412, (2004).

27. HEEGER, A. J. Semiconducting Polymers: The Third Generation. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 2354 - 2371, (2010).
28. ASSAKA, A. M. Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro - ópticos. **Tese de doutorado - UFPR** , Curitiba, 2006.
29. TURCHETTI, D. A. Síntese, Caracterização e propriedades eletro - ópticas de polímeros conjugados contendo fluoreno e biperidina e complexo com Európio. **Dissertação - UFPR**, Curitiba, 2011.
30. DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. D. **Polímeros semicondutores** . 1ª. ed. São Paulo: Livraria da Física, v. 1, 2012.
31. ASHCROFT, N. W. **Solid State Physics** . Orlando: Cengage Learning India Private Limited, (2011).
32. EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 24ª. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, v. I, (1979).
33. FARIA, G. Estudo da estrutura dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência. **Dissertação**.
34. SALEM, L. **The molecular Orbital Theory of Conjugated Systems**. London: Benjamin, (1966).
35. CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais/ Uma abordagem Integrada**. 2ª. ed. São Paulo: LTC, (2006).
36. ALSALHI, M. S. et al. Recent Advances in Conjugated Polymers for Light Emitting Devices. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 12, n. 3, p. 2036 - 2054, (2011).
37. HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. Polímeros Conjugados como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** , Jul/Set (1998).
38. BARROW, G. M. **Introduction to Molecular Spectroscopy**. New York: McGraw - Hill, (1962).
39. KARPLUS, M.; PORTER, R. N. **Conceitos fundamentais em espectroscopia** . London: The Benjamin, (1970).
40. FRANCK, J. **Elementary processes of photochemical reactions**. [S.l.]: Transactions of the Faraday Society, v. 21, (1926).

41. KALINOWSKI, J. Electroluminescence in organics. **Journal of Applied Physics** , v. 32, (1999).
42. HANNA, M. W. **Quantum Mechanics in Chemistry** . 2nd. ed. Melon Park: W. A. Benjamin, (1969).
43. FERREIRA, M. Langmuir and Langmuir - Blodgett films of Polyfluorenes and Their Use in Polmer Light - Emitting Diodes. **Journal of Polymer Research**, (2007).
44. LAKOWICZ, J. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3ª edição. ed. Maryland - USA: Springer, (2006).
45. HOFFMAN, R. V. **Organic Chemistry**. 2ª. ed. New Mexico: John Wiley & Sons, (2004).
46. WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry** . USA: John Willey & Sons, (2010).
47. DEUS, J. F. "Dispositivos poliméricos emissores de luz branca". **Tese**, n. UFPR, (2008).
48. DE PAOLI, M.; GAZOTTI, W. A. Electrochemistry, polymers and Opto - Electronic Devices: A Combination with a Future. **J. Brz. Chem. Soc**, v. 13, p. 410 - 424, (2002).
49. HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. **Materials Science and Engineering**, p. 143 - 222, (2002).
50. DROLET, N. et al. Red - green - blue light - emitting diodes. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, p. S252 - S257, (2002).
51. GRIMSDALE, A. C. et al. Synthesis of Light - Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 3, p. 897 - 1091, (2009).
52. MISRA, A. et al. White organic LEDs and their recent advancements. **Semiconductor Science and Technology**, v. 21, p. R35 - R47, (2006).
53. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space>. Acesso em: 05 dezembro 2013.
54. NASSAU, K. **The physics and chemistry of color: the fifteen causes of color**. 2ª. ed. New Jersey: Hardcover, (2001).
55. SHAW, M. Q. Evaluating the 1931 CIE Color Matching Functions. **B. Sc. Graphic Media Studies**, University of Hertfordshire, England, v. Thesis, June (1997).
56. FUNDAMENTOS da calorimetria. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0621484_09_cap_02.pdf>. Acesso em: 03 Fevereiro 2014.

57. CUENDIAS, A. D. et al. Novel EDOT and fluorene - based electroluminescent "bricks" as materials for OLEDs. **Organic Electronics**, v. 7, p. 576 - 585, (2006).
58. CHENG, Y. - J.; YANG, S. - H.; HSU, C. - S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 5868 - 5923, (2009).
59. ASSAKA, A. M. et al. "Novel fluorine containing polyfluorenes with efficient blue electroluminescence." **Polymer**, v. 45, p. 7071 - 7081, (2004).
60. NAJECHALSKI, P. et al. "Two - photon absorption spectrum of poly(fluorene). **Chemical Physics Letters**, v. 343, p. 44 - 48, (2001).
61. BLIZNYUK, V. N. et al. Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films an Light - Emitting Devices. **Macromolecules**, v. 32, n. 2, p. 361 - 369, (1999).
62. GERKIN, R. E.; LUNDSTEDT, A. P.; REPPART, W. J. Structure of Fluorene, C₁₃H₁₀, at 159 K. **Acta Cryst**, v. C40, p. 1892 - 1894, (1984).
63. NEHER, D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated Liquid - Crystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, p. 1365 - 1385, (2001).
64. CHOCHOS, C. L.; CHOULIS, S. A. How the structural deviations on the backbone of conjugated polymers influence their optoelectronic properties and photovoltaic performance. **Progress in Polymer Science**, v. 36, p. 1326 - 1414, (2011).
65. DEUS, J. F. et al. "Emission tuning study of RGB blends. Interaction of two EL polymers and a red dye." **Current Applied Physics**, v. 10, p. 365 - 369, (2010).
66. OHMORI, Y. et al. Blue Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(alkylfluorene). **Journal Applied Physics**, v. 30, p. L1941 - L1943, (1991).
67. EMANUELLE. Fotoquímica de polímeros conjugados contendo centro de transferência de carga e migração de energia. **Tese**.
68. FUKUDA, M.; SAWADA, K.; YOSHINO, K. "Synthesis of fusible and Soluble Conducting polyfluorene derivatives and their characteristics."
69. CRAIG, I. M. "Second - harmonic generation on conjugated polymers films: A sensitive probe of how bulk polymer crystallinity changes with *spin* speed. **Chemical Physics**, (2010).
70. GLOGAUER, A. "Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como

- unidade cromófora o fluoreno - vinileno - fenileno. **Dissertação**, n. UFPR, (2004).
71. VAN HAL, P. A. et al. Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Response of a MDMO - PPV:TiO₂ Bulk - Heterojunction. **Advanced Materials**, v. 15, n. 2, January (2003).
 72. FABRICATION of n - GaN/MDMO - PPV. **Journal of Luminescence**, v. 147, p. 1 - 4, March (2014).
 73. BRABEC, C. J. et al. A low - bandgap semiconducting polymer for photovoltaic devices and infrared emitting diodes. **Advanced Functional Materials**, v. 12, n. 10, October (2002).
 74. PHOTO - INDUCED charge. **Solar energy materials and solar cells**, v. 90, p. 362 - 378, (2006).
 75. PHOTO - and thermal degradation. **Solar energy materials and solar cells**, v. 91, p. 394 - 398, (2007).
 76. YAMAMOTO, T. et al. pi - Conjugated Donor - Acceptor Copolymers Constituted of pi - Excessive and pi - Deficient Arylene Units. Optical and Electrochemical Properties in Relation to CT Structure of Polymer., v. 118, p. 10389 - 10399, (1996).
 77. 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).
 78. DEUS, J. F. et al. Polyfluorene based blends for white light emission. **Organic Electronics**, v. 12, p. 1493 - 1504, (2011).
 79. NOWACKI, B. F. Síntese, caracterização e propriedades fotofísicas de copolímeros contendo unidades fluoreno, fenileno e tiofeno. **Dissertação - Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, (2011).
 80. VALADARES, M. et al. Blends of poly [2 - (2',5' - bis(2' - ethyl - hexyloxy)phenyl) - 1,4 - phenylenevinylene] and poly(3 - hexycthiophene) as base materials for broad band light emission devices. **Journal of applied physics**, v. 104, n. 2, (2006).
 81. LÉVESQUE, I. et al. Organic tunable electroluminescent diodes from polyfluorene derivatives. **Synthetic Metals**, v. 122, p. 79 - 81, (2001).
 82. CASSEMIRO, S. Síntese, caracterização e propriedades eletro - ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocírculos para confecção de

dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos. **Tese - UFPR**, Curitiba, 2013.