



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

DOUTORADO EM QUÍMICA

Rafael Di Falco Cossello

Orientadora: Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

**ELETROLUMINESCÊNCIA E MORFOLOGIA DE BLENDA
POLIMÉRICAS: COPOLÍMEROS IÔNICOS DE SAA E BLENDA COM
MEH-PPV**

CAMPINAS - SP

Outubro 2007
**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

C822e	<p>Cossiello, Rafael Di Falco. Eletroluminescência e morfologia de blendas poliméricas: copolímeros iônicos de SAA e blendas com MEH-PPV / Rafael Di Falco Cossiello. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.</p> <p>Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.</p> <p>Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Eletroluminescência. Fluorescência. 3. PLED. MEH-PPV. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Electroluminescence and morphology of polymeric blends: ionic copolymer SAA and blends with MEH-PPV

Palavras-chaves em inglês: Electroluminescence, Fluorescence, PLED, MEH-PPV

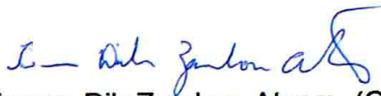
Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Teresa Dib Zambon Atvars (orientadora), Maria Isabel Felisberti (IQ - UNICAMP), Maria do Carmo Gonçalves (IQ - UNICAMP) Osvaldo Oliveira Junior (IF - USP - São Carlos), Marco Cremona (IF - PUC – Rio de Janeiro)

Data de defesa: 15/10/2007

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (Orientadora)



Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior (IF-USP-São Carlos)



Prof. Dr. Marco Cremona (DF-PUC-Rio de Janeiro)



Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP)



Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **Rafael Di Falco Cossello**, aprovada pela Comissão Julgadora em 15 de outubro de 2007.



Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars
(Presidente da Banca)

“Even Flow, thoughts arrive like a butterfly”
Eddie Vedder

“Desfruta o presente que te é dado: o tempo é agora e o lugar é aqui. Sonha, veste-te de coragem e voa bem alto. Não coloques esse presente sobre a estante ou sobre a escrivaninha do escritório. Usa-o para seres feliz. Se não o fizeres, esse presente se chamará passado... e passou. Passou e nunca irá voltar a ser o teu presente, mas os bons frutos colhidos com ele estarão sempre em tua memória para guiar-te na iminência do futuro e, assim, trilhar um caminho de erros e acertos.”

R. Cossello

Dedico esta tese aos meus pais Ademir e Elisabete, aos meus avós Ira, Bruno (in memoriam) e Yolanda, e à minha linda irmã Raquel com todo amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À amiga Profa. Teresa pela oportunidade, companheirismo, confiança, orientação, paciência e dedicação ao longo desse trabalho.

Aos meus amigos do laboratório Eduardo, Raquel, Walmir, Tatiana, Marcelo, Walter e Neife pela convivência agradável, companheirismo, amizade e incentivo e aos amigos do Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos.

Aos funcionários do Instituto de Química, que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho, e em especial ao Mário (oficina de mecânica fina), Cláudia Martelli (espectroscopia UV-Vis), Bel, André e Rodrigo (secretaria de pós), Fontana (oficina de vidraria), Sônia (NMR) e Daniel (microscopia).

Aos colegas do Instituto do Milênio de Materiais Poliméricos (IMMP), em especial aos Prof. Dr. Roberto M. Faria e Oswaldo Oliveira (Chu), do Instituto de Física de São Carlos (USP), grandes líderes e pesquisadores. Aos colegas Profs. Tito Bonagamba e Eduardo Azevedo do Instituto de Física de São Carlos (USP) pela realização das medidas de NMR e relaxação polimérica.

Aos Prof. Dr. Donal D. C. Bradley da Imperial College, de Londres, Inglaterra, aos Profs. Drs. Richard Friend e Neil C. Greenham, do grupo de Optoeletrônica do Cavendish Laboratory, Cambridge University, Inglaterra e à Prof. Dr. Luisa de Cola da Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität, em Münster, Alemanha, pelos convites e pelas discussões acerca deste trabalho.

Ao colega Prof. Pedro Aramendia da Universidade de Buenos Aires pela amizade e ensinamentos durante minha estada em Buenos Aires.

À Profa. Dra. Íris Torriani do IFGW da UNICAMP e ao Tomás Plivelic do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

À Profa. Leni Akcelhud pela coorientação. Ao Prof. Frank Karazs e Ali Cirpan pelas medidas de caracterização elétrica

Ao Prof. Dr. Allan G. MacDiarmid pela oportunidade e prazer de conhecê-lo pessoalmente e de me inspirar em seus trabalhos.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo financiamento do projeto.

Rafael Di Falco Cossello

Brasileiro, 26 anos, Solteiro.
Telefone: +55 (19) 3871-3240, Celular: +55 (19) 8142-8455.
e-mail: cossello@uol.com.br

RESUMO

Doutorado e mestrado em físico-química, graduado em Química pela Universidade Estadual de Campinas, São Paulo (UNICAMP). Experiência desde 2001 em síntese caracterização térmica e espectroscópica de polímeros. Conhecimentos de pesquisa e desenvolvimento em polímeros condutores para diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) em parcerias com professores e pesquisadores da USP de São Paulo e São Carlos, da Universidade de Buenos Aires e da Universidade de Massachusetts USA. Fluência em inglês, espanhol e italiano.

PREPARAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, 10/2003, com bolsa de estudos FAPESP.

Palavras-chave: Polímeros condutores, miscibilidade e agregação.

Dissertação: “*Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV*”.

Orientador: Professora Dra. Teresa Dib Zambon Atvars.

Iniciação Científica em Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, 12/2001, com bolsa de estudos CNPq.

Palavras-chave: Bioquímica, fluorescência e transferência de energia.

Projeto: “*A constante de associação entre o alumínio (Al^{+3}) e a albumina bovina*”.

Orientador: Professor Dr. Renato Atílio Jorge.

CONHECIMENTOS TÉCNICOS

- ✓ NMR ^{13}C e 1H ; espectroscopia de fluorescência estacionária e resolvida no tempo; anisotropia de fluorescência; espectroscopia de absorção; microscopia de epifluorescência; analisador dinâmico mecânico (DMA); calorimetria diferencial de varredura (DSC); analisador termogravimétrico (TGA); analisador termo-mecânico (TMA); morfologia e miscibilidade de polímeros;
- ✓ Modelagem teórica molecular e polimérica utilizando teoria de cálculo computacional (Spartan, HyperChem, Gaussian);
- ✓ Wide Angle X-Ray Diffraction (WAXD) e Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) (1D and 2D) utilizando luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS);

- ✓ Eletroluminescência de dispositivos orgânicos emissores de luz: preparação, caracterização e aumento de eficiência;
- ✓ Mercado, investimentos, tendências em pesquisa e produtos;
- ✓ Degradação e modelos teóricos para Organic/Polymeric Light Emitting Diodes (O/PLEDs);
- ✓ Metodologia de pesquisas para desenvolvimento de produtos aplicados em cosméticos (tensoativos aniônicos) incluindo testes de segurança para validação e disponibilização de registro.

IDIOMAS

Fluência em Português, Inglês e Espanhol.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Pesquisador da Natura Cosméticos, Cajamar, SP.

Conhecimentos adquiridos em Nanotecnologia, Nanoemulsões, Reologia de Fluidos e Emulsões, Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos aplicados ao cabelo. Liderança de projetos e controle de cronogramas.
Trabalho realizado de Março de 2006 a Março de 2007

Estágio Docente do Instituto de Química, UNICAMP, São Paulo, com bolsa de estudos da UNICAMP.

Curso: “*Introdução às análises térmica e mecânica de polímeros e novos materiais*”.

Professora Dra. Maria Isabel Felisberti (misabel@iqm.unicamp.br)

Trabalho realizado de Julho a Dezembro de 2003.

EXPERIÊNCIAS INTERNACIONAIS

Bolsa de estudos apoiado pelo governo brasileiro (CNPq) em Buenos Aires, Argentina, sob a orientação do Professor Dr. Pedro Aramendia, para desenvolver o projeto de “*Anisotropia de Fluorescência em polímeros conjugados*”, de Fevereiro a Abril de 2005.

SOCIEDADES PROFISSIONAIS

- ✓ Material Research Society – Brazil (SBPMat);
- ✓ Brazilian Polymer Association – (ABPol);

EXTRACURRICULAR

- ✓ Vice-presidente do Centro Acadêmico de Estudos da Química, 2000;
- ✓ Comissão Organizadora da 1ª Semana de Química da UNICAMP, 2000;
- ✓ Representante discente da Comissão de biblioteca do IQ da UNICAMP, 1998;
- ✓ Membro da comissão de formatura.

PRÊMIOS

- ✓ Melhor trabalho de doutorado do biênio 2004 – 2006 da Associação Brasileira de Polímeros ABPol (ABPol 11/11/2005);
- ✓ Melhor trabalho de doutorado apresentado no Congresso da Sociedade Brasileira de Química SBQ 2007;
- ✓ Bolsa de Doutorado Integrada pelo término da dissertação de mestrado em 18 meses, 2003.

PUBLICAÇÕES DE MAIOR RELEVÂNCIA

1. Cossiello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Atvars, T. D. Z., Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. *Macromolecules* **2005**, 38, (3), 925-932.
2. Bloise, A. C.; DeAzevedo, E. R.; Cossiello, R. F.; Bianchi, R. F.; Balogh, D. T.; Faria, R. M.; Atvars, T. D. Z.; Bonagamba, T. J., Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV. *Physical Review B* **2005**, 71, (17).
3. Cossiello, R. F.; Akcelrud, L.; Atvars, D. Z., Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, (1), 74-86.
4. Machado, A. M.; Neto, J. D. D.; Cossiello, R. F.; Atvars, T. D. Z.; Ding, L.; Karasz, F. E.; Akcelrud, L., Photophysical study of a conjugated-non-conjugated PPV-type electroluminescent copolymer. *Polymer* **2005**, 46, (8), 2452-2460.
5. de Oliveira, H. P. M.; Cossiello, R. F.; Atvars, T. D. Z.; Akcelrud, L., Polymeric light emitting devices. *Quimica Nova* **2006**, 29, (2), 277-286.

RESUMO

ELETROLUMINESCÊNCIA E MORFOLOGIA DE BLENDS POLIMÉRICAS: COPOLÍMEROS IÔNICOS DE SAA E BLENDS COM MEH-PPV

O copolímero SAA (poli(estireno-co-ácido acrílico-co-1-metacrilato de pirenilmetila)) foi sintetizado por via radicalar em água e caracterizado por análises térmicas (DSC, TGA), espectroscópicas (NMR ^{13}C e ^1H , UV-VIS, FTIR, fluorescência estacionária e resolvida no tempo) e elétricas (eletroluminescência). As blends com poli[2-metóxi-5-(2'-etilóxi)-p-fenilenovinileno] MEH-PPV foram estudadas desde 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0; 10,0; 25; 50; 75 e 90 (% em massa) de MEH-PPV em SAA para análise da evolução da morfologia por microscopia óptica, de fluorescência e eletrônica de varredura em espessuras de 70 μm (fratura criogênica) e 70 nm (espessura do dispositivo). Em baixas concentrações os domínios de MEH-PPV se apresentam em forma de núcleos dispersos e empacotados e conforme se aumenta a concentração de MEH-PPV, observa-se que há a coalescência destes núcleos até a formação de uma fase interconectada de uma rede tridimensional. As medidas de difração à altos ângulos mostram que há uma preferência de orientação do MEH-PPV ao longo do substrato e não influencia a isotropia do SAA devido à baixa miscibilidade entre estes polímeros. As unidades de 1-pirenil metila foram utilizadas para avaliar a polaridade do microambiente e o mecanismo de transferência de energia entre o doador (SAA) e o receptor (MEH-PPV). A dependência do tempo de fluorescência das unidades 1-pirenilmetila com a concentração do MEH-PPV fornece subsídios para concluir que ocorre interpenetração de cadeias e, portanto uma baixíssima solubilidade entre os dois polímeros. O melhor desempenho de eletroluminescência foi do dispositivo preparado a partir da mistura 50:50 de MEH-PPV:SAA, cuja corrente elétrica foi aumentada em 2,5 vezes e a luminância em 4 vezes se comparado com o dispositivo de MEH-PPV puro. A morfologia de fase interconectada se mostrou importante para um melhor processo de transporte de cargas. O copolímero de SAA permitiu uma melhor injeção de cargas devido aos grupos carboxila presentes das unidades de ácido acrílico.

ABSTRACT

ELECTROLUMINESCENCE AND MORPHOLOGY OF POLYMERIC BLENDS: IONIC COPOLYMER OF SAA AND BLENDS WITH MEH-PPV

The copolymer SAA poly(styrene-co- acrylic acid -co-1-pyrenylmethyl methacrylate) was synthesized by radical emulsion in water and characterized by thermal analyses (DSC, TGA), spectroscopic (NMR ¹³C and ¹H, UV-VIS, FTIR, stationary and time-resolved fluorescence) and electric (electroluminescence). The blends with poly[2-methoxy-5(2'ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV) were studied from 0.01; 0.05; 0.10; 0.50; 1.0; 10.0; 25; 50; 75 and 90 (% in mass) of MEH-PPV in SAA to analyze the morphology evolution by optical, epifluorescence and electronic microscopy. The films were prepared in two thicknesses: one around 70 μm to be analyzed by cryogenic fractures and 70 nm, to be comparable with the device thickness. In low concentrations the domains of MEH-PPV appears dispersed nuclei and accrete when the concentration of MEH-PPV is increased forming an interconnected phase. The diffraction measures (WAXD) show a preference orientation of MEH-PPV along the substrate plane and it do not influences the SAA due the low miscibility between each other. The increase of the MEH-PPV concentration showed a redshift on electroluminescence spectrum due the inner filter and auto-absorption and re-emission effects. The units of 1-pyrenylmethyl were used to evaluate the polarity of the microenvironment and the mechanism of energy transfer of among the donor (SAA) and the acceptor (MEH-PPV). The time-dependence of fluorescence with the increase of MEH-PPV concentration show that occurs an chain interpenetration following the fluorescence non-radiative energy transfer model. The best electroluminescent device was prepared using the mixture 50:50 of MEH-PPV:SAA. The interconnected phases are important for a better process of charge transport. The copolymer SAA allowed for a dilution effect avoiding the aggregation process and facilitating the charge injection processes. This technology of polymeric blends gave good results the increase of the luminance intensity and reduction of the voltage operation.

ÍNDICE

3.	LISTA DE ABREVIATURAS	XIX
4.	ÍNDICE DE TABELAS	XXIII
5.	ÍNDICE DE FIGURAS	XXV
6.	LISTA DE SÍMBOLOS	XXIX
7.	PREFÁCIO.....	XXXI
	Capítulo 1 . INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Processos de Transferência de Energia	9
1.2.	Funcionamento de um PLED	13
1.2.1	Injeção de cargas	16
1.2.2	Transporte de cargas.....	19
1.2.3	Recombinação de cargas	22
1.2.4	Luminescência.....	22
1.3.	Comprimento crítico de conjugação.....	24
1.4.	PLED com blendas poliméricas	26
1.5	Morfologia de Filmes em blendas poliméricas	30
	CAPÍTULO 2 OBJETIVO	37
	CAPÍTULO 3 EXPERIMENTAL.....	39
3.1	Materiais	39
3.2	Descrição de Métodos	40
	CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	Síntese e caracterização polimérica.....	47
4.2	Microscopia de Epifluorescência (EFM) e Eletrônica de Varredura (SEM) .	51
4.2.1	Morfologia de filmes espessos (70 μm)	51
4.2.2	Morfologia de filmes finos (200 nm)	58
4.3	Análise térmica e miscibilidade das blendas de MEH-PPV:SAA	65
4.4	Difração de Raios X (WAXD)	69
4.5	Espalhamento de Raios X (SAXS).....	79
4.6	Fotoluminescência.....	85
4.7	Fluorescência resolvida no tempo	96
4.8	Propriedades eletroluminescentes das blendas de MEH-PPV:SAA	101
	CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO.....	113
	CAPÍTULO 6 POSFÁCIO.....	115
	CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS	117

1. LISTA DE ABREVIATURAS

AM1	Austim Model 1 – Método semi-empírico para cálculos teóricos de orbitais moleculares.
CD	Dicroísmo Circular
cd	Candela - Intensidade luminosa, numa direção dada, de uma fonte que emite uma radiação monocromática de frequência 540×10^{12} hertz e cuja intensidade energética naquela direção é 1/683 watt por esterradiano.
CI	Conversão Interna (“Internal Conversion”).
CIS	Cruzamento Intersistema (“Intersystem Crossing”).
CNDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Complete Negligible Differential Overlap”.
D	Polidispersividade: $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Razão entre a massa molar média ponderada e numérica das cadeias poliméricas.
DMTA	Análise Dinâmico Mecânica.
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura.
EFM	Microscopia de Epifluorescência
FOLED	Diodo orgânico flexível emissor de luz.
Fowler-Nordheim	Tunelamento dependente do gradiente do campo elétrico
FRET	Transferência ressonante de energia envolvendo estados de fluorescência
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com aplicação da transformada de Fourier.
FWHM	Largura à meia altura da banda espectral em cm^{-1} .
GAP	Diferença de energia entre os estados de valência e de condução.
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
INDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Intermediate Negligible Diferencial Overlap”
IQ	Instituto de Química da Unicamp
ITO	Óxido de estanho e índio
LB	Langmuir-Blodgett
LED	Diodo Emissor de Luz

LCD	Painel de cristal líquido.
lm	Fluxo luminoso (lúmen) emitido por uma fonte puntiforme e invariável de 1 candela, em todas as direções, no interior de um ângulo sólido de 1 esterradiano.
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
MEH-PPV	Poli[2-metóxi-5-(2'etilhexilóxi)-p-fenileno vinileno]
MM+	Campo de força para otimização geométrica em cálculos quânticos
\overline{M}_n	Massa molar média numérica das cadeias poliméricas
\overline{M}_w	Massa molar média ponderada das cadeias poliméricas
NDDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Neglect of Diatomic Differential Overlap”
NDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do “Negligible Diferencial Overlap”
nm	Nanometros (10^{-9} metro)
NMR	Ressonância Magnética Nuclear
OLED	Diodo Orgânico Emissor de Luz
Ph	Fosforescência
Pixels	Aglutinação de <i>Pix</i> (a abreviatura em inglês para <i>Picture</i>) e <i>Element</i> , ou seja, é a menor unidade de uma imagem, e quanto maior for o número de pixels, melhor a resolução terá a imagem.
PL	Fotoluminescência, do inglês “photoluminescence.
PLED	Diodo Orgânico Polimérico Emissor de Luz .
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PPQ	Poli(fenilquinoxalina)
PS	Poliestireno
PSS	Poli(estireno sulfonado)
PVK	Poli(vinilcarbazol)
RHF	Método Hatree-Fock Restrito.
RV	Relaxação Vibracional
S_0	Estado eletrônico fundamental singlete
S_1	Primeiro estado eletrônico singlete excitado

SAA	Copolímero de poli(estireno- <i>co</i> -ácido acrílico- <i>co</i> -1-metacrilato de pirenilmetila)
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SOLELED	Diodo Orgânico de Matrizes Empilhadas Emissor de Luz (Stacked)
T₁	Primeiro estado eletrônico excitado triplete
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Energia Eletromagnética compreendida entre a região do ultravioleta e visível
WAXD	Difração de raios X a altos ângulos
ZINDO	Método semi-empírico de cálculo teórico de orbitais moleculares baseado na aproximação do Zerner Model através do “Intermediate Negligible Diferencial Overlap”

2. ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de polímeros conjugados eletroluminescentes	7
Tabela 2: Razão de volume na blenda de MEH-PPV e SAA para as concentrações utilizadas.....	66
Tabela 3: Parâmetro de solubilidade do copolímero SAA a partir da contribuição das unidades monoméricas de poliestireno e poliácido acrílico.	67
Tabela 4: Influência do processo de recozimento e do solvente utilizado sobre os parâmetros supramoleculares do MEH-PPV (desvio padrão = $\pm 0,1 \text{ \AA}$).	78
Tabela 5: Razão de intensidades entre as bandas vibrônicas das unidades pirenilas I_3/I_1 (I_1 em $\lambda_{em} = 376 \text{ nm}$ e I_3 $\lambda_{em} = 388 \text{ nm}$) que dependem da polaridade do meio.....	91
Tabela 6: Parâmetros fotofísicos tabelados para o MEH-PPV.....	97
Tabela 7: Tempos de decaimento de fluorescência para amostras de SAA em diferentes concentrações de MEH-PPV. O símbolo χ^2 indica o resíduo de mínimos quadrados entre a diferença da curva experimental com a curva ajustada por modelos matemáticos.....	98
Tabela 8: Características espectrais da PL em blendas de MEH-PPV:SAA e da EL do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al.....	103

3. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema mostrando a escala de condutividade elétrica e vários materiais incluindo polímeros isolantes e condutores.	1
Figura 2. Evolução do desempenho ao longo dos anos para diodos emissores de luz.	2
Figura 3. Avanço tecnológico ao longo dos anos para as aplicações dos OLEDs.	3
Figura 4: Porcentagem de patentes requeridas e registradas entre as maiores instituições de pesquisa e desenvolvimento em OLEDs.	4
Figura 5: Arquitetura de um OLED evidenciando as camadas do dispositivo.	6
Figura 6. Esquema do mecanismo de transferência ressonante de energia não-radiativa.	11
Figura 7: Estrutura química do trans-poliacetileno mostrando as ligações de fase A e fase B gerando níveis eletrônicos de mesma energia (degenerados).	13
Figura 8: Fônons - distorção do retículo por efeito da onda de propagação.	14
Figura 9: A estrutura química a) forma de anéis benzênicos (estado fundamental); b) anéis quinóides (estado excitado) para o para-polifenileno (PPP). A estrutura química c) representa a formação do par pólaron.	15
Figura 10: Diagrama de energia para as diferentes espécies responsáveis pelo transporte/ recombinação em polímeros conjugados.	16
Figura 11: Decaimento radiativo: injeção dos portadores de cargas (elétron e lacunas), formação do éxciton na matriz luminescente e recombinação emissiva. Φ_A : função trabalho do ânodo; Φ_C : função trabalho do cátodo; Δe : barreira energética para a injeção de elétrons e Δ_h : barreira energética para a injeção de lacunas.	23
Figura 12: Espectros de fotoluminescência e de absorção do MEH-PPV obtidos experimentalmente e (—) calculado teoricamente (.....) através do coeficiente de absorção de N-oligômeros na ausência de componentes vibracionais.	24
Figura 13. Esquema de transporte de cargas através do mecanismo de hopping.	25
Figura 14: Esquema de síntese do SAA considerando interações específicas com o MEH-PPV.	30
Figura 15 a) Representação da dependência da energia livre de Gibbs de mistura para um sistema de dois e b) Diagrama de fase típico para um par polimérico parcialmente miscível.	33
Figura 16: Ilustração da evolução de morfologia de fase através da adição de componentes imiscíveis ao sistema binário iniciando por uma nucleação e crescimento em baixas concentrações até atingir a interconectividade das fases com a decomposição spinodal.	34
Figura 17: Estrutura química do a. poli[2-metóxi-5-(2'-etilóxi)-p-fenilenovinileno] MEH-PPV e b. poli(estireno-co-ácido acrílico-co-1-metacrilato de pirenimetila) (SAA), x = 96,93, y = 3,01, z = 0,06 obtidos por medidas de ^{13}C NMR e UV-VIS.	39
Figura 18: Figura de incidência do feixe de SAXS e WAXD: a) Normal à superfície e b) Paralela à superfície do filme.	44
Figura 19: Espectros de FTIR do copolímero na forma de filme fino em janela de NaCl.	48
Figura 20: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do copolímero SAA em CDCl_3	49

Figura 21: A) Curva termogravimétrica para a amostra do copolímero SAA: (—) perda de massa e (----) derivada em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do SAA., B) Curva de DSC, calorimetria diferencial de varredura, para a segunda corrida do SAA.	50
Figura 22: Micrografia óptica de epifluorescência das blendas de MEH-PPV:SAA (filmes espessos 70 μm) com várias composições em massa. O aumento é de 200x e a barra de escala é de 20 μm para a microscopia óptica e de epifluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$). O aumento das micrografias de SEM se apresenta abaixo da barra de escala.....	56
Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da blenda 50:50 % em massa de MEH-PPV em SAA mostrando os domínios na interface de separação. As linhas vermelhas indicam “topos” enquanto que as azuis indicam “vales”.....	56
Figura 24: Micrografia de epifluorescência das blendas de 70 μm de espessura nas concentrações de 25 e 50 % em massa de MEH-PPV evidenciando as estruturas nucleares e a posterior coalescência para uma estrutura interligada.	57
Figura 25: Micrografias ópticas de epifluorescência das blendas de filmes finos (200 nm) de MEH-PPV:SAA com várias composições em massa. O aumento é de 200x e a barra de escala é de 10 μm para a microscopia óptica e de epifluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$).	63
Figura 26: Micrografia de epifluorescência da blenda de 200 nm de espessura na concentração de 50 % em massa de MEH-PPV evidenciando uma estrutura interligada.....	64
Figura 27: Temperatura de transição vítrea de acordo com a composição do material: uma em torno de $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e outra em $113 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ referente às transições do MEH-PPV e do SAA respectivamente.....	65
Figura 28: Difração de raios X a Altos Ângulos (WAXD) obtidos para o copolímero SAA, para o polímero condutor MEH-PPV e a evolução de concentrações das blendas respectivas nas orientações rasante (paralela) ao feixe e perpendicular (normal) à superfície do filme.	72
Figura 29: Difratoogramas de WAXD para cada composição de MEH-PPV obtido com o feixe de raios X incidindo A) paralelamente e B) normal à superfície do substrato polimérico.	73
Figura 30: Ilustração de cela ortorrômbica para com os parâmetros $a \times b \times c$	75
Figura 31: Modelo de vista superior de um arranjo de cadeias poliméricas de MEH-PPV orientados sobre a superfície de um substrato. As cadeias tendem a se orientar paralelamente à superfície.	75
Figura 32: Modelo para a agregação do MEH-PPV a) ângulo superior e b) ângulo lateral. Foram retirados os grupos laterais para facilitar a visualização das cadeias principais.	76
Figura 33: Parâmetros da cela de orientação ortorrômbica do MEH-PPV.	76
Figura 34: Curvas de SAXS para várias composições e para os filmes poliméricos preparados a partir de soluções de clorofórmio secadas em placas de Petri e empilhados para uma atingir uma maior espessura para uma melhor relação sinal/ruído.....	81
Figura 35: Gráfico log-log das blendas MEH-PPV-SAA evidenciando uma mudança na morfologia de domínios para cada composição.	83

Figura 36: Gráfico log-log da blenda de MEH-PPV-SAA 10:90, mostrando dois regimes no comportamento exponencial.	84
Figura 37: Espectro de fluorescência do MEH-PPV em concentrações de ($4,5 \times 10^{-4}$ a $0,45 \text{ mg mL}^{-1}$) em clorofórmio.	86
Figura 38: Ilustração de uma cubeta quadrada (esq.) e triangular (dir.) utilizada para excitação de superfície. A região mais clara da cubeta é excitada diretamente.	87
Figura 39: Espectro de fluorescência do MEH-PPV em soluções de clorofórmio a diferentes concentrações em cubeta triangular (λ_{exc} : 490 nm)	88
Figura 40: Espectro de Fluorescência das unidades pirenilas no estado estacionário das blendas sólidas de SAA/MEH-PPV nas seguintes concentrações em massa 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 % de MEH-PPV ($\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$).	89
Figura 41: Fluorescência das blendas sólidas de MEH-PPV:SAA normalizadas com relação à banda 3 (I_{0-2}) mostrando o aumento da polaridade do microambiente com a adição de MEH-PPV. ($\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$).	90
Figura 42: Fluorescência no estado estacionário na região de emissão do MEH-PPV das blendas sólidas de SAA/MEH-PPV nas seguintes concentrações em massa ($\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$): 0,1; 1,0 e 5,0 % em massa de MEH-PPV.	92
Figura 43: Espectro de fotoluminescência normalizado das blendas de MEH-PPV:SAA depositadas por “ <i>spin-coating</i> ” a partir de uma solução de clorofórmio.	94
Figura 44: Espectro de fluorescência estacionária para o sistema binário de SAA:MEH-PPV. As curvas pontilhadas (.....) denotam o espectro de absorção, enquanto que as curvas cheias (—) denotam o espectro de fluorescência. As curvas pretas se referem às unidades pirenilas enquanto que as curvas vermelhas se referem ao MEH-PPV. Em evidência (azul) a sobreposição espectral, condição primária para que haja transferência de energia.	95
Figura 45: Curva de fluorescência resolvida no tempo para as blendas de SAA e MEH-PPV em várias concentrações. As medidas foram obtidas utilizando $\lambda_{exc} = 348 \text{ nm}$ para a excitação e $\lambda_{em} = 377 \text{ nm}$ para a emissão de fluorescência dos grupos 1-pirenil metila.	97
Figura 46: Intensidade normalizada de EL versus o comprimento de onda do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações de MEH-PPV:SAA.	102
Figura 47: Espectro normalizado de EL (-----) e PL (—) utilizando campo elétrico positivo para excitação do dispositivo a.) puro de MEH-PPV (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Ca/Al) e b.) da blenda 50 % em massa de MEH-PPV (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al). Para efeito de comparação é mostrado o espectro de emissão fotoluminescente (PL) (—) ($\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$) preparado através de soluções de clorofórmio por spin-coating nos respectivos gráficos.	103
Figura 48: (a) Luminância versus voltagem e (b) densidade de corrente versus voltagem do dispositivo de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações em massa de MEH-PPV. A densidade de “ <i>turn-on</i> ” (início de funcionamento) é aproximadamente 50 mA/cm^2 em 2,5 V.	105
Figura 49: Eletroluminescência do dispositivo de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações em massa de MEH-PPV em um gráfico semi-log para evidenciar mecanismos de injeção de cargas.	106

Figura 50: Eletroluminescência dos dispositivos preparados a partir de blendas de MEH-PPV:SAA e MEH-PPV puro (100 % em massa) versus comprimento de onda sob potencial constante de 5 V.	109
Figura 51: Intensidade normalizada de EL versus o comprimento de onda do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al contendo 75 % em massa de MEH-PPV sob voltagem positiva de 4, 8 e 11 Volts.	110
Figura 52: Esquema de injeção, transporte e recombinação de cargas em um dispositivo eletroluminescente, onde Al indica o eletrodo de alumínio, as esferas vermelhas conotam a injeção de elétrons pelo cátodo, as fitas representam as cadeias poliméricas do SAA em meio à matriz de MEH-PPV (vermelho claro). As esferas brancas representam as lacunas injetadas pelo ânodo ITO e transportadas pelo PEDOT:PSS à matriz eletroluminescente.	111
Figura 53: O ganhador do prêmio Nobel de Química de 2000 pelo descobrimento dos polímeros condutores, Allan G. MacDiarmid (14/04/1927 – 03/02/2007), no dia da inauguração da “Pedra Filosofal” em sua homenagem no dia 15/04/2005 em visita à Embrapa de São Carlos (SP).....	114

4. LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Deslocamento Químico em NMR
γ	Parâmetro de solubilidade ($J^{1/2} \text{cm}^{3/2}$)
k	Constante de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda (nm)
π	Orbital Molecular pi (dupla ligação)
σ	Orbital Molecular ligação interatômica sigma
τ	Tempo de meia-vida ou tempo de decaimento (s)
ν	Número de Onda (cm^{-1})
e	Carga do elétron ($1,609 \times 10^{-19} \text{ C}$)
ψ	Função de Onda Eletrônica
E	Campo elétrico
n_0	Constante de Avogadro ($6,022141 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
®	Marca Registrada e Patenteada

5. PREFÁCIO

Este prefácio foi escrito para facilitar o entendimento da tese aos alunos, professores e pesquisadores. O trabalho se iniciou em 2002 através do estudo de relaxações poliméricas do MEH-PPV. Durante o trabalho de mestrado ¹, buscou-se entender os fenômenos de agregação e supressão da luminescência.

Buscamos apresentar os assuntos que facilitarão fornecerão a compreensão desse trabalho e os resultados apresentados destacando-se os tópicos relacionados aos princípios da fotoluminescência em condições fotoestacionárias para cromóforos isolados e sistemas agregados no estado sólido e alguns aspectos de eletroluminescência. Após essa introdução, apresentamos resultados e as discussões de nosso trabalho.

CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO

Durante muito tempo, os polímeros tiveram a sua utilização restrita a isolantes elétricos intrínsecos. Acreditava-se, até a década de 70, que seria cientificamente impossível que esses “plásticos” pudessem se tornar condutores de eletricidade. Foi então que os pesquisadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa, descobriram que polímeros conjugados poderiam conduzir eletricidade. Esta condução elétrica foi aumentada de 10^{-8} para 10^4 S cm^{-1} , valor semelhante ao do cobre metálico à temperatura ambiente (Figura 1). Estes pesquisadores foram laureados com Prêmio Nobel em Química no ano de 2000.^{2,3}

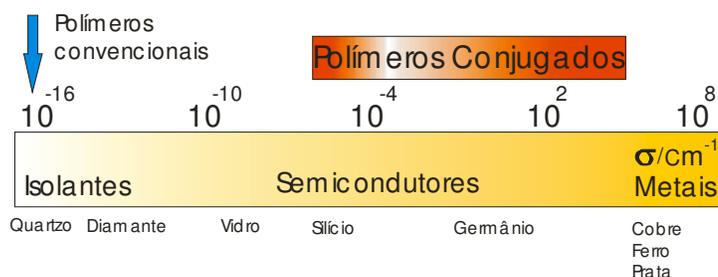


Figura 1. Esquema mostrando a escala de condutividade elétrica e vários materiais incluindo polímeros isolantes e condutores.⁴

Dentre as muitas aplicações para os polímeros condutores, pode-se citar: revestimentos anticorrosivos para metais⁵⁻⁷; produção de peças antiestáticas; capacitores^{8, 9}; biossensores¹⁰⁻¹⁵; músculos artificiais^{16, 17}; baterias ultraleves; dispositivos optoeletrônicos flexíveis (OLEDs e PLEDs)^{18, 19}; lasers²⁰⁻²⁴; fotocélulas^{25, 26}; fotodetectores²⁷; painéis de grande área²⁸ entre outros. Algumas dessas aplicações já foram desenvolvidas tais como os *CD-players* da Pioneer[®] modelo DEH-P7800, as câmeras fotográficas da Kodak[®] modelo LS633 e o telefone celular BenQSiemens[®] modelo S88.

O fenômeno da eletroluminescência em semicondutores foi observado primeiramente por Round em 1907²⁹ durante a passagem de uma corrente elétrica por

um cristal (carborundum e carbeto de silício) que emitia luz amarelada. A eletroluminescência em cristais inorgânicos se desenvolveu a partir de 1960 com o estudo de processos de dopagem de cristais de arseneto de gálio. Em materiais orgânicos a geração de eletroluminescência se iniciou em 1985 com a utilização de um material chamado Alq₃ (8-hidroxiquinolina de alumínio). Os materiais poliméricos emissores de luz começaram a surgir a partir de meados de 1990 com os poli(fenilenos vinilenos). A Figura 2 mostra um comparativo entre os LEDs inorgânicos e orgânicos e a referência da primeira lâmpada de Thomas Édson, as lâmpadas incandescentes e as atuais fluorescentes.³⁰

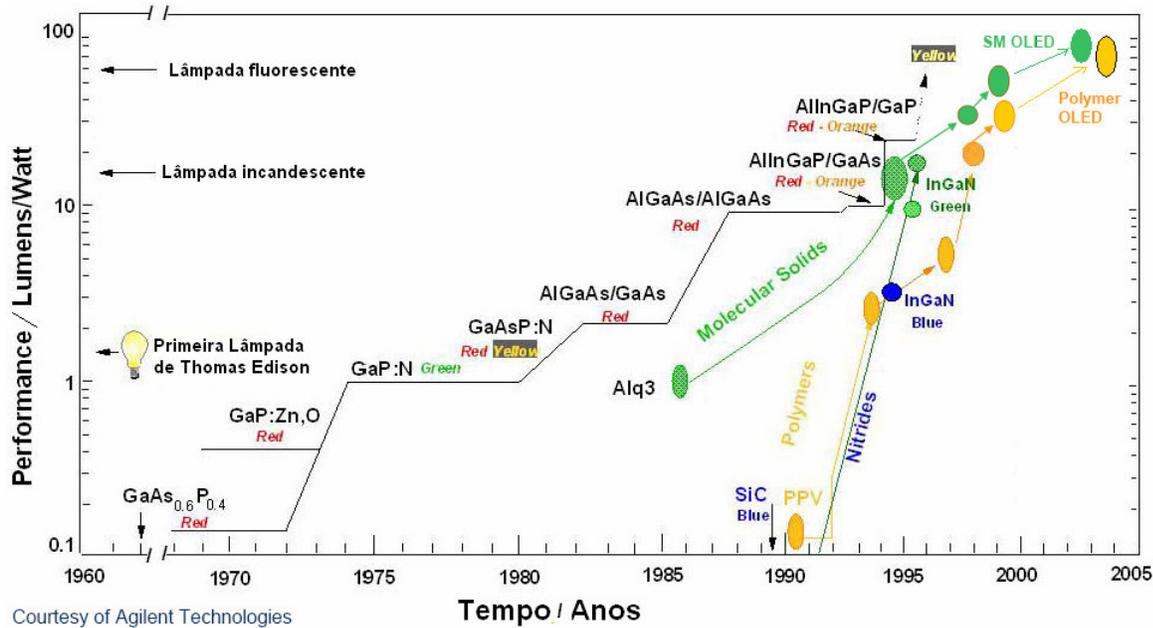


Figura 2. Evolução do desempenho ao longo dos anos para diodos emissores de luz.³⁰

O investimento corporativo na pesquisa de novos materiais para dispositivos opto-eletrônicos têm sido muito elevado. A empresa inglesa CDT Cambridge Display Technologies[®] recebe grandes investimentos da Philips[®], enquanto que a Samsung[®] investiu 470 milhões de dólares para a construção de uma planta de produção em massa de OLEDs, com início previsto para este ano de 2007.³¹ Nesta corrida ainda estão empresas de grande porte como Covion Organic Semiconductors[®] (Alemanha), Dow Chemical[®] (EUA), DuPont/UNIAX[®] (EUA), Tohoku Pioneer[®] (Japão), IBM[®]

(Almaden e Zurich), e muitas outras.³² O avanço da tecnologia de aplicação pode ser visualizado através da Figura 3.

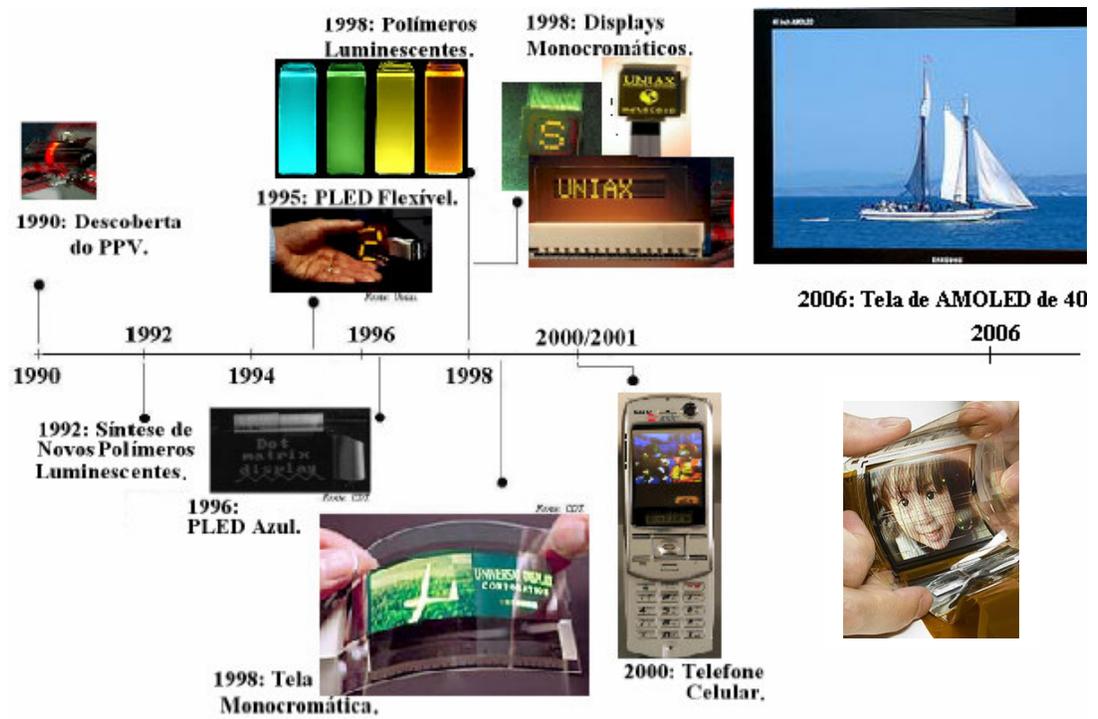
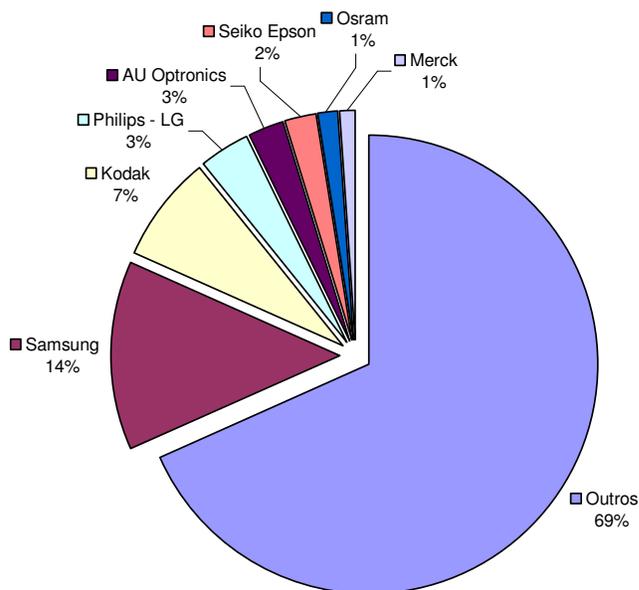


Figura 3. Avanço tecnológico ao longo dos anos para as aplicações dos OLEDs.³³

Pode-se fazer uma correlação do investimento em pesquisa e desenvolvimento de OLEDs com o número de patentes requeridas e registradas nas agências de propriedade intelectual tais como a USPTO (United States Patent and Trademark Office) e a EPO (European Patent Office).³⁴ De um total de 3.278 patentes requeridas e registradas entre 1990 e 2007, a Samsung possui 646 patentes, a Kodak vem em segunda posição com 360 patentes e em seguida o consórcio Philips-LG com 165. As Universidades aparecem a partir da 25ª posição na classificação de número de patentes com a Universidade de Princeton com 21 patentes. A Figura 4 mostra a porcentagem de patentes requeridas e registradas para as principais instituições no período mencionado.

Patentes Requeridas e Registradas - OLED



Fonte: Derwent Innovations Index, 1990 - 2007

Figura 4: Porcentagem de patentes requeridas e registradas entre as maiores instituições de pesquisa e desenvolvimento em OLEDs.

O mercado de OLEDs cresceu no ano de 2006 cerca de 45% e o aumento nas vendas chegou a 64% em relação ao ano de 2005. A empresa sul-coreana Samsung participa, atualmente, com 16,6 milhões de unidades vendidas, correspondendo a 27% da fatia de mercado, seguida pela RTiDisplay com 15,8 milhões de unidades (25,8%) e pela Univision Tech com 7,87 milhões (12,8%)³⁵.

Os materiais poliméricos que apresentam as maiores eficiência quântica de eletroluminescência estão entre 4,02 e 5,38 lm/W^{36, 37}. Já para os materiais moleculares (não-poliméricos) estes valores são estão em 68 lm/W³⁸. Os materiais que apresentam os maiores rendimentos de eletroluminescência são os complexos de terras raras de metais de transição, principalmente preparados com irídio e rutênio que são materiais fosforescentes.^{39, 40} Por exemplo, Jabbour e colaboradores⁴¹

propuseram um LED a base de materiais fosforescentes (PhOLED) para emitir luz branca com 100 % de eficiência quântica externa.

Diodos poliméricos emissores de luz (PLED's) baseados PPV apresentam algumas vantagens ⁴², como por exemplo: (i) brilho quatro vezes maior que lâmpadas incandescentes (filamento de tungstênio) em uma mesma voltagem; (ii) consumo 60 % menor se comparado às telas de LCD; (iii) espectro de cores desde o ultravioleta até o infravermelho dependendo do material; (iv) possibilidade de fabricação de LED's flexíveis de grande área e baixo custo; (v) baixo aquecimento por efeito Joule; (vi) redução da espessura em até 200 % (vii) resistência às intempéries; (viii) redução do peso (1/3 do substrato de vidro); (ix) podem ser misturados com outros materiais para aumentar o desempenho; (x) facilidade de processamento, (xi) custos reduzidos e (xii) possibilidade de substituírem os painéis de cristal líquido (LCD) não só por apresentarem um maior ângulo de visualização, menor peso e maior flexibilidade, mas também pela menor relação do custo/benefício quando esta tecnologia for completamente dominada.

No entanto, existem algumas dificuldades tecnológicas para a viabilização, como: (i) reestruturação de toda a planta de produção atual, visto que esta tecnologia difere das que são empregadas em semicondutores baseados na tecnologia do silício atualmente; (ii) problemas de encapsulação geram permeação ao oxigênio e à água; (iii) necessidade de utilização de materiais de alta pureza e de salas limpas classe 100, (iv) degradação foto e termo-oxidativa, (v) difusão de cromóforos ao longo da matriz. A Figura 5 mostra a arquitetura de um dispositivo orgânico emissor de luz (OLED).

A Figura 5 mostra um esquema de painel de escrito "OLED", onde cada quadrado representa o pixel responsável pela emissão. Cada pixel é montado em processos de camadas, sendo que o substrato de vidro é depositado o ânodo opticamente transparente que é uma fina camada condutora de ITO. Em seguida é depositada uma camada antiestática para aumentar a eficiência de injeção de cargas positivas. Em muitos casos, essa camada é composta por uma blenda polimérica de PEDOT:PSS. Sobre esta camada é depositado o filme eletroluminescente (polimérico ou molecular) e que pode conter as três cores primárias (vermelho, verde ou azul) de

emissão para formar o branco. Para melhorar os processos de injeção de elétrons no dispositivo, sobre a matriz eletroluminescente é depositada uma camada injetora de elétrons (bloqueadora de lacunas) em que geralmente é utilizada fluoreto de lítio. Finalmente sobre as camadas é depositado o cátodo metálico constituído de cálcio que irá injetar os elétrons no dispositivo. Para a operação do dispositivo é necessária a aplicação de uma diferença de potencial elétrico em modo contínuo ou alternado.

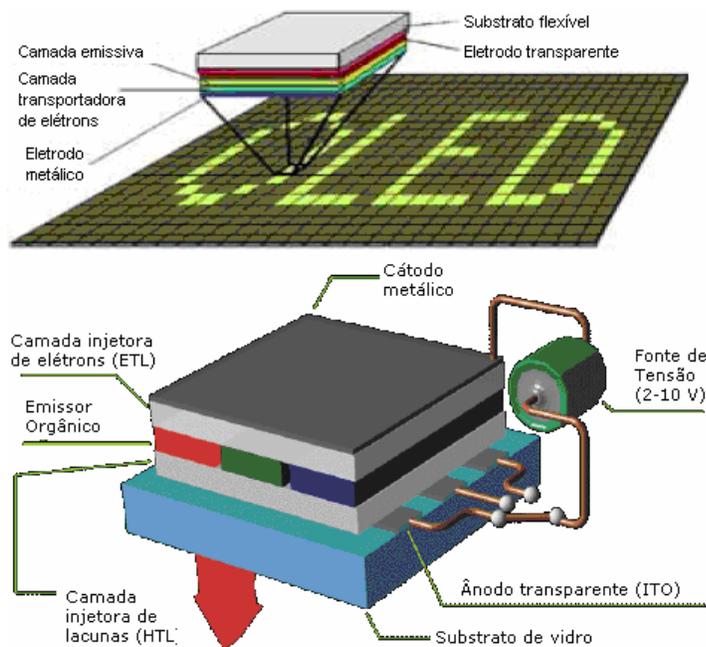


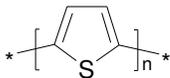
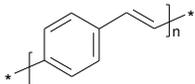
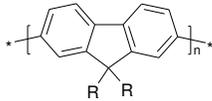
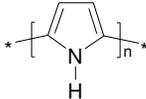
Figura 5: Arquitetura de um OLED evidenciando as camadas do dispositivo.

Os métodos de deposição da camada metálica do cátodo podem ser por: vaporização do metal; feixe de elétrons; *sputtering*, ou ainda por impressão utilizando uma pasta de alumínio ⁴³. Dessa forma é possível montar um dispositivo sem a utilização de vácuo para deposição do metal ou polimerização térmica, reduzindo o custo e aumentando a velocidade de fabricação. As finas camadas de filmes poliméricos conjugados podem ser obtidas através de técnicas de deposição como: impressão por jato de tinta, por *spin-coating* ou *spin-cast* ⁴⁴; ou ainda por técnicas de LB ⁴⁵ e automontagem ⁴⁶.

São muitos os polímeros conjugados utilizados em dispositivos eletroluminescentes (Tabela 1): poli(fenileno-vinilenos) ⁴⁷; polifluorenos e seus derivados ⁴⁸; politiofenos e seus derivados ⁴⁹ e os poliparafenilenos e seus derivados.

Muitos dos polímeros eletroluminescentes são insolúveis ou apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos como clorofórmio, tolueno e tetrahidrofurano (THF). Isto dificulta o processamento do polímero e a fabricação do dispositivo. Para melhorar a miscibilidade destes polímeros em solventes orgânicos é muito comum se utilizar rotas sintéticas ^{50, 51} que adicionam grupos polares à cadeia principal, facilitando a processabilidade.

Tabela 1. Exemplos de polímeros conjugados eletroluminescentes⁴.

<i>Nome</i>	<i>Fórmula estrutural</i>	<i>Band Gap (eV)</i>
Politiofeno (PTh)		2,0
Poli(para-fenilenvinileno) (PPV)		2,5
Polifluorenos (PF)		2,9
Poli(para-fenileno) (PPP)		3,0
Polipirrol		3,1

De uma maneira geral, semicondutores são sólidos com seus elétrons preenchendo os estados disponíveis na banda de valência. A sua condutividade

elétrica é causada pela excitação de poucos elétrons da banda de valência para a banda de condução. O dispositivo é geralmente caracterizado por medidas elétricas, entre elas, as medidas de corrente elétrica, de voltagem e de eletroluminescência.

A fotoluminescência (PL) é um processo a emissão por fotoexcitação de um cromóforo absorvedor. Neste processo, a formação do estado excitado envolve a passagem de um elétron de um estado eletrônico de menor energia HOMO para um de maior energia desocupado LUMO. Uma vez excitado, o decaimento radiativo produz emissão do LUMO para o HOMO, cuja frequência depende da diferença de energia entre estes estados eletrônicos, com ou sem relaxação de Frank-Condon.

Os processos de decaimento da eletroluminescência e da fotoluminescência são considerados semelhantes quando o decaimento da espécie excitada em ambos os casos ocorre via relaxação radiativa do estado relaxado de Frank-Condon do cromóforo excitado, não importando o caminho de formação dos éxcitons (via eletrônica ou fotônica).

O perfil e a largura dos espectros de absorção e de emissão em polímeros conjugados dependem do comprimento crítico de conjugação de cadeia e da distribuição de comprimentos. Esta distribuição pode ser alargada em altas temperaturas que diminuem a planaridade do sistema conjugado. O processamento do material também influi nas propriedades espectrais, pois pode alterar a sua organização de curto alcance (empacotamento), a agregação, o comprimento da conjugação e a morfologia dos materiais.⁵²

O comprimento de onda de excitação é um fator de grande importância para a definição do perfil espectral, pois é através deste que os estados eletrônicos são selecionados e populados.⁵² Se utilizarmos um comprimento de onda de baixa energia para excitar a banda de absorção de um cromóforo conjugado somente os cromóforos com maior comprimento de conjugação poderão absorver esta energia e emitir uma energia ainda menor no espectro de emissão. Se a excitação ocorrer com um comprimento mais energético todos os cromóforos poderão ser excitados e, conseqüentemente, a emissão poderá se dar em muitos comprimentos de onda se não houver transferência de energia, relaxação conformacional e migração de energia.

⁵³Em fase sólida o espectro de emissão se desloca para a região do vermelho devido aos efeitos de agregação, filtro interno e processos de auto-absorção e reemissão da luz.

A formação de agregados e de excímeros que ocorre em sistemas concentrados e em estado sólido é prejudicial para a foto e eletroluminescência, pois as possibilidades de desativação não-radiativa são maiores. Nestas situações os espectros são mais largos e deslocados para a região do vermelho. Uma das formas de se distinguir agregados de excímeros é através das medidas dos espectros de excitação e de emissão do sistema já que o espectro de fluorescência dos agregados pode ser resolvido vibronicamente, enquanto que o dos excímeros é sempre. ⁵⁴

1.1. Processos de Transferência de Energia

Os processos de transferência de energia podem ocorrer entre pares de cromóforos que possuem algumas peculiaridades tanto em solução quanto no estado sólido. Esses processos não se restringem aos sistemas idênticos, mas também podem envolver cromóforos distintos. Os mecanismos de transferência de energia eletrônica entre cromóforos podem ser classificados em dois processos distintos: radiativos e não-radiativos. O processo radiativo, ou também chamado de “trivial”, é um processo que ocorre em duas etapas, na qual um cromóforo (*D*) emite um fóton e a outra espécie molecular (*A*) absorve esta radiação, da seguinte forma:



onde *D* é o doador e *A* é o receptor, * se refere à espécie eletronicamente excitada.

Normalmente o processo de transferência trivial de energia não altera, ou altera pouco o tempo de decaimento de fluorescência do doador (*D*) com o aumento de concentração do receptor (*A*). A eficiência de transferência é governada pela extensão de sobreposição entre o espectro de fluorescência do doador e o espectro de absorção do receptor, pela orientação mútua entre as moléculas, pela secção

transversa de choque de ambas e pelo valor do coeficiente de extinção molar de absorção do receptor.⁵³

Um outro processo de transferência de energia é a transferência não-radiativa, no qual um processo ocorre em uma única etapa envolvendo simultaneamente o doador (D) e o receptor (A)⁵⁵:



Neste processo ocorre uma supressão da emissão, por transferência ressonante de energia, sendo que a máxima eficiência ocorre quando a frequência da oscilação no doador é igual a do receptor.⁵³ Neste caso, o tempo de decaimento de fluorescência do doador diminui com o aumento da concentração do receptor.

A FRET é observada em muitos sistemas nos quais existe uma grande proximidade entre as espécies doador e receptor. Este sistema é empregado tanto em moléculas pequenas, quanto em polímeros marcados com sondas fluorescentes.⁵⁵

Para que haja essa transferência de energia não-radiativa, o par doador-receptor deve satisfazer alguns requisitos: (i) estar a uma distância específica (entre 10 e 100 nm) um do outro; (ii) o momento de dipolo entre o doador (cromóforo excitado) e do receptor (molécula absorvedora) devem estar orientados de maneira adequada e (iii) deverá haver certa sobreposição das densidades de estados de fluorescência do doador com a de absorção do receptor. Dessa forma, este mecanismo de ressonância de quadrupolo (dipolo-dipolo) faz com que uma parcela da energia seja transferida do doador para o receptor e assim o doador volta ao seu estado fundamental S_0 e o receptor é promovido ao estado eletrônico excitado como mostra a Figura 6.⁵⁵

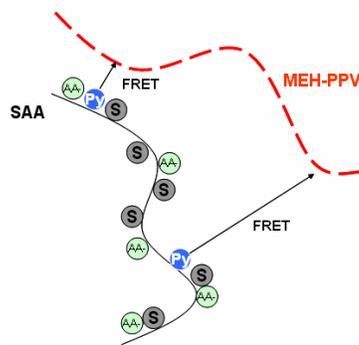


Figura 6. Esquema do mecanismo de transferência ressonante de energia não-radiativa.

No esquema da Figura 6, mostra-se a transferência de energia não radiativa do cromóforo pireno, identificado como “Py” de uma cadeia polimérica unidades de ácido acrílico (AA) e estireno (S) para o polímero MEH-PPV, identificado pelo tracejado vermelho. A eficiência (E) do processo FRET pode ser obtida de duas maneiras. Uma delas é através da relação entre os tempos de decaimento de fluorescência do doador na ausência (τ_D^0) e na presença do receptor (τ_D').

é determinada é determinada através de três parâmetros: (i) a distância entre o doador e o receptor; (ii) a sobreposição espectral do espectro de emissão de doador e do espectro de absorção de receptor; e (iii) a orientação relativa dos momentos de dipolos do doador e do receptor. Através da relação entre os tempos de fluorescência entre o doador e o receptor tem-se a eficiência de transferência de energia para o processo FRET:

$$E = 1 - \frac{\tau_D'}{\tau_D^0} \tag{Equação 3}$$

onde: τ_D' e τ_D^0 representam o tempo de vida de fluorescência do doador na presença e na ausência do receptor, respectivamente. A outra forma é através das medidas do rendimento quântico ou da intensidade espectral na ausência ou na presença do receptor.

$$E = 1 - \frac{F'_D}{F_D}$$

Equação 4

onde: F'_D e F_D são as intensidades de fluorescência do doador na presença e na ausência do receptor, respectivamente.⁵³

A eficiência de transferência de energia não-radiativa entre o par doador-receptor depende da distância entre eles. No modelo desenvolvido por Förster existe uma determinada distância crítica entre uma espécie doadora e uma receptora, a chamada de distância de Förster, em que o processo ocorre com eficiência de 50% e sua eficiência E é inversamente proporcional à sexta potência da distância de separação entre eles:

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0} \right)^6}$$

Equação 5

O raio de Förster, por sua vez, depende de uma função de integral de sobreposição (J) do espectro de emissão de doador com o espectro de absorção do receptor, e da orientação molecular mútua:

$$R_0 = 0.2108 \left[\kappa^2 \Phi_D^0 n^{-4} \int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda \right]^{\frac{1}{6}}$$

Equação 6

onde: κ^2 é o fator de orientação de dipolo, sendo $\kappa^2 = 2/3$, n^{-4} é o índice de refração do meio, Φ_0 é o rendimento quântico de fluorescência do doador na ausência do

receptor, I_D é o espectro normalizado de emissão do doador, ϵ_A é o coeficiente de extinção molar e λ é o comprimento de onda.⁵³

O valor de κ^2 assumido como sendo $\kappa^2 = 2/3$ é válido quando doador e receptor estiverem isotropicamente orientados durante o tempo de vida no estado excitado do doador.⁵³ Caso os cromóforos estejam fixos ou não lhe são permitidos seus livres movimentos, a suposição $\kappa^2 = 2/3$ não será válida, neste caso $0 \leq \kappa^2 \leq 4$.⁵⁵

1.2. Funcionamento de um PLED

A estrutura química mais simples que pode ser utilizada para ilustrar esse modelo é a do *trans*-poliacetileno no estado fundamental, que apresenta uma seqüência de ligações simples/duplas (fase α) e uma outra de ligações duplas/simples (fase β) (Figura 7b). Em outras palavras o nível de energia no *t*-poliacetileno é degenerado.⁵⁶

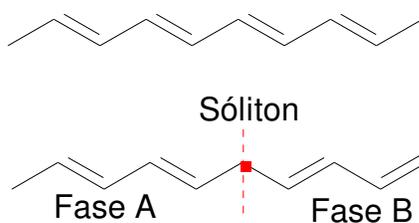


Figura 7: Estrutura química do *trans*-poliacetileno mostrando as ligações de fase A e fase B gerando níveis eletrônicos de mesma energia (degenerados).

O primeiro modelo amplamente difundido para explicar a condutividade elétrica no poliacetileno foi proposto por Su, Schrieffer e Heeger (SSH) que considera que essa condutividade é gerada por defeitos na cadeia que se deslocalizam através dos orbitais p_z não-ligantes (sólitons)⁵⁶. Este modelo sugere o aparecimento no

poliacetileno não-dopado de defeitos na cadeia polimérica que se movimentam ao longo da cadeia polimérica conjugada.

O modelo proposto de sólitons tem como necessidade primária a existência de um sistema polimérico de alta simetria como o *t*-poliacetileno, nos quais os defeitos estruturais unem porções absolutamente idênticas do polímero.⁵⁶ Já em sistemas de baixas simetrias com estruturas químicas mais complexas, como os poli(fenilenosvinilenos) e os polifluorenos é necessária a utilização do modelo de pólarons que se deslocizam ao longo da cadeia conjugada. O modelo de pólarons segue um mecanismo similar ao modelo de sólitons do *t*-poliacetileno, onde a propagação dos fônons e leva à formação do éxciton.⁵⁶ Os pólarons são cargas elétricas (positivas ou negativas) associadas às distorções do retículo que se deslocizam ao longo da cadeia polimérica conjugada.

Conceitualmente, os fônons são modos normais de vibrações dos retículos cristalinos que leva à uma distorção deste retículo durante a sua propagação, como pode ser visualizada na Figura 8.

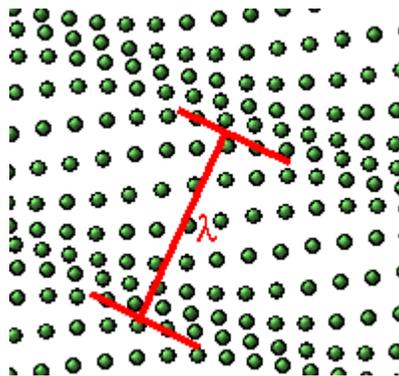


Figura 8: Fônons - distorção do retículo por efeito da onda de propagação.

A geração e a recombinação das cargas dos polímeros condutores ocorrem através de partículas chamadas éxcitons que consistem de um par de elétron e lacuna atraídos mutuamente pela interação coulômbica. Estas partículas possuem energia de

ligação entre 0,17 a 1,1 eV e sua banda de absorção se localiza na entre a banda de GAP do polímero região espectral do infravermelho.^{57, 58}

As cargas presentes no polímero geram uma polarização que dificulta o movimento de outros elétrons e lacunas, diminuindo a mobilidade μ das cargas. Essas cargas quando separadas são chamadas de pólarons (positivos ou negativos), possuem spin $+1/2$ ou $-1/2$ e geralmente existem na presença de dois pólarons formando uma partícula energeticamente mais favorável chamada de bipolaron com spin = 0.⁴ A Figura 9 mostra a formação de um polaron positivo e um negativo através de estruturas ressonantes de anéis benzênicos e quinóides. A forma quinóide apresenta menor energia de condução que os anéis benzênicos e por isso a formação e condução destes defeitos é facilitada nesta estrutura.

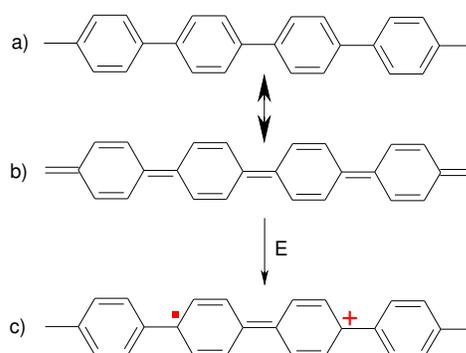


Figura 9: A estrutura química **a**) forma de anéis benzênicos (estado fundamental); **b**) anéis quinóides (estado excitado) para o para-polifenileno (PPP). A estrutura química **c**) representa a formação do par polaron.⁴

Quando carregados positivamente, eles são denominados de pólarons positivos ($p+$), e quando carregados negativamente, de pólarons negativos ($p-$). Estes pares podem se recombinar formando um éxciton singleto com conseqüente emissão de luz. Quando dois pares pólarons de mesma carga se encontram, dão origem a outro tipo de defeito denominado de bipolaron, que por sua vez podem ser ocupados por quatro elétrons, sendo denominados de bipolarons negativos (bp^{2-}), ou quando não são ocupados por elétrons são chamados de bipolarons positivos (bp^{2+}) (Figura 10).⁴

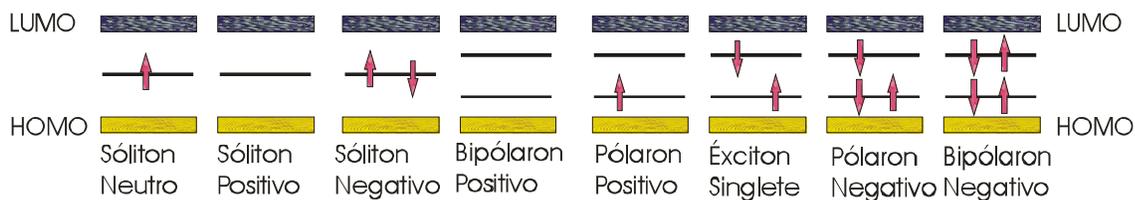


Figura 10: Diagrama de energia para as diferentes espécies responsáveis pelo transporte/recombinação em polímeros conjugados.

A formação do bipólaron é favorecida em relação aos dois pólarons, pois o ganho energético com a interação das duas cargas é maior que a repulsão coulômbica entre as mesmas. A formação de sólitons ocorre mais frequentemente em cadeias conjugadas de alta simetria como as do *trans*-poliacetileno, enquanto que a formação de pólarons e bi-pólarons ocorrem em sistemas de baixa simetria como os derivados de poli(fenilenovinileno) e polifluorenos.

Para o funcionamento dos PLEDs é essencial o conhecimento de quatro processos operacionais do dispositivo: **injeção, transporte, recombinação das cargas e luminescência.**

1.2.1 Injeção de cargas

A injeção ocorre através da introdução de elétrons pelo cátodo metálico para o LUMO da matriz eletroluminescente ao mesmo tempo em que as lacunas são introduzidas do ânodo para a mesma matriz eletroluminescente. Através do transporte das cargas é possível a formação dos éxcitons e seu decaimento radiativo.

A injeção de cargas de um contato metálico para o interior de um sólido é controlada pela barreira energética entre o contato e o meio dielétrico. Se a barreira de um dos contatos for suficientemente pequena para garantir uma injeção sem a ajuda de um campo elétrico externo então o contato é dito “ôhmico” e a corrente elétrica é limitada pelas propriedades intrínsecas do material. Neste caso, para

qualquer voltagem terá um excesso de cargas injetadas pelo contato (ânodo ou cátodo) para o interior do material eletroluminescente e quando a concentração de cargas for comparável à concentração de cargas geradas termicamente (κT), o modelo de cargas espacialmente limitada pela corrente (*SCLC*) predomina sobre a lei de Ohm. A escolha das camadas injetoras de cargas de um dispositivo emissor de luz deve ser compatível com as diferenças dos níveis de energia do diagrama de bandas (função trabalho – energia mínima exigida para remover um elétron de sua ligação atômica) para que haja eficiência nos processos de injeção de cargas.

A Injeção por Carga Espacialmente Limitada (*SCLC*) possui como característica principal a baixa mobilidade de cargas fora dos eletrodos, onde estas são aniquiladas durante o processo de injeção. É um modelo no qual a injeção de cargas deve primeiramente saturar as “armadilhas” para que se possa injetar cargas na matriz polimérica.⁵⁹ É importante salientar que a aplicação de somente um modelo aos resultados experimentais deve ser cuidadosamente estudada, visto que o processo de injeção de cargas não obedece somente a um modelo, mas sim a modelos que possuem ponderações nas equações experimentais. Dessa forma, todos os processos têm distintas probabilidades de ocorrer.⁶⁰

Alguns exemplos mostram que quando uma camada transportadora de elétrons, por exemplo, de poli(fenilquinoxalina) (PPQ) é intercalada entre o filme polimérico e o eletrodo injetor de elétrons, aumenta-se em até 20 vezes a eficiência de eletroluminescência.^{61, 62} O mesmo acontece quando uma camada injetora de lacunas for intercalada entre o polímero condutor e o ITO. Estas camadas podem ser de poli(vinilcarbazola) (PVK)⁶³, ou ainda de copolímeros com unidades iônicas como as do ácido acrílico ou do poliestireno sulfonado⁶⁴.

Para barreiras energéticas suficientemente altas, as características elétricas de um dispositivo podem ser descritas através de dois modelos: o de Fowler-Nordheim (FN), baseado no tunelamento de transportadores de cargas através das barreiras de contato sendo independente da temperatura; e o outro modelo de Richard-Schottky (RS), baseado na emissão termiônica dos portadores de cargas dos eletrodos metálicos⁶⁵.

O mecanismo para injeção de cargas em matrizes orgânicas ainda não é totalmente conhecido, mas sabe-se que para um eficiente processo de injeção de cargas é necessário um valor alto de campo elétrico. A eficiência da interface metal polímero é uma função complexa de muitos parâmetros. Assim, na ausência de armadilhas, a corrente J_{SCLC} é dada por ⁶⁶:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu_0 \epsilon \epsilon_0 \frac{E^2}{L^3} \quad \text{Equação 7}$$

onde μ_0 é a mobilidade de cargas, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, E é a voltagem aplicada e L é a espessura do filme.

Se a mobilidade for controlada pelo efeito Poole-Frenkel, a equação de mobilidade será a Equação 9 e a densidade de corrente espacialmente limitada assume uma lei quadrática com um termo exponencial de forma ⁶⁶:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \mu_0 \epsilon \epsilon_0 \frac{E^2}{L^3} \exp \left[\left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0 L} \right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} (k_B T)^{-1} \right] \quad \text{Equação 8}$$

onde μ_0 é a mobilidade de cargas, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, E é a voltagem aplicada e L é a espessura do filme, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e e é a carga elétrica.

A equação da densidade de corrente de Fowler-Nordheim toma a forma seguinte ⁶⁶:

$$J_{FN} = \frac{e^3}{8\pi\hbar\phi} \cdot E^2 \exp \left(\frac{8\pi(2m)^{\frac{1}{2}} \phi^{\frac{3}{2}}}{F3\hbar e} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde: m é a massa efetiva do portador de carga, ϕ é a altura de barreira energética, \hbar é a constante de Planck, e é a carga elétrica e E é a voltagem aplicada.

Neste modelo, a barreira de injeção ocorre quando não há uma compatibilidade entre as funções trabalho dos eletrodos e das bandas condutoras e de valência do polímero. A evidência para este modelo advém de experimentos realizados por Parker ⁶⁷, que encontrou a correlação entre a eficiência quântica de emissão (η_{el}) e a função trabalho dos materiais catódicos. Ele obteve uma curva linear do logaritmo natural (ln) de η_{el} versus a função trabalho do cátodo elevado à ³/₂ quando se varia o eletrodo: Ca, In, Al, Ag, Cu e Au em um PLED de MEH-PPV. Neste modelo, a injeção de elétrons é estimulada em altas temperaturas e a condução eletrônica é governada pela propriedade intrínseca de cada material (condução do PPV) que é limitada pela presença de “armadilhas” ou “defeitos”, enquanto que a corrente de lacunas é governada pela corrente espacialmente limitada pela carga. ⁶⁷

Por outro lado, o modelo de emissão termiônica de Richard-Schottky leva em conta o efeito da carga-imagem na diminuição da energia de barreira ϕ para a emissão da carga quando o campo elétrico E é aplicado segundo a equação abaixo ⁶⁶:

$$J_{RS} = A \cdot T^2 \exp\left(-\phi + \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} \cdot (k_B T)^{-1}\right) \quad \text{Equação 10}$$

onde A é a constante de Richardson e k_B é a constante de Boltzmann, ϕ é a altura de barreira energética, T é a temperatura, ϵ é a constante dielétrica do material, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, e é a carga elétrica, k_B é a constante de Boltzmann.

1.2.2 Transporte de cargas

Estudos na literatura ^{68,69} utilizando medidas de tempo-de-vôo mostram que o mecanismo de transporte de cargas entre elétrons e lacunas é diferente. Esta menor mobilidade dos elétrons na matriz eletroluminescente acontece devido à presença de sítios de supressão oxidativos nas matrizes orgânicas poliméricas, enquanto que as

lacunas possuem maior mobilidade nas cadeias conjugadas devido às estruturas intrínsecas do polímero condutor, neste caso os derivados de PPV. Por apresentar a velocidade de transporte de lacunas mais rápido que a de elétrons, a recombinação radiativa ocorre preferencialmente próximo à interface injetora de elétrons, ou seja, ao cátodo metálico.⁷⁰ Assim como a estrutura química, os processos físicos como o recozimento do filme é responsável pelo aumento da velocidade dos portadores de cargas em um filme de MEH-PPV⁷¹.

Nas medidas de tempo-de-vôo (TOF) uma fonte de luz pulsada em nanosegundos é direcionada ao dispositivo submetido à uma diferença de potencial elétrico que orienta a corrente de elétrons e lacunas formada após absorção do material até o seu eletrodo oposto. Sabendo-se o tempo de trânsito τ desse processo pode-se aferir a mobilidade dos portadores de cargas em um filme polimérico de espessura L . A mobilidade dos portadores de cargas é governada, no caso do MEH-PPV, por lacunas através da equação 12⁶⁶:

$$\tau = \frac{L^2}{\mu \cdot E} \quad \text{Equação 11}$$

Em um modelo ideal, os portadores de cargas se movem à uma velocidade constante ao longo do trajeto uniforme, porém, em situações reais, a dispersão da velocidade de portadores de cargas se deve à presença de heterogeneidade espaciais e energéticas ao longo do filme. Este filme deve possuir uma espessura (L) considerável para que o caminho percorrido pelas cargas seja significativo e mensurável, por isso, trabalha-se com espessuras maiores que centenas de nanômetros.

A dependência da mobilidade com o campo elétrico e com a temperatura (T) é usualmente analisada seguindo o comportamento descrito por Poole-Frenkel na Equação 13.⁶⁶:

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{\beta \cdot E^{1/2}}{k_B T}\right) \quad \text{Equação 12}$$

onde: $\beta = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ é a constante de Poole-Frenkel; E é o campo elétrico, μ_0 é a mobilidade na ausência de campo elétrico; k_B é a constante de Boltzmann; e é a carga eletrônica; ϵ é a constante dielétrica absoluta do material, ϵ_0 é a constante dielétrica no vácuo; e T é a temperatura.

Em outro cenário, o transiente de fotocorrente pode ser analisado no escopo da teoria estocástica de transporte dispersivo.⁶⁵ Modelos baseados na presença de níveis de armadilhas predizem a lei de potências para tempos de trânsito das cargas. No caso de transporte dispersivo, a distribuição das armadilhas é exponencial, distribuída ao longo do GAP de energia⁶⁶.

Sendo assim, para campos elétricos baixos, a concentração de portadores de cargas gerados termicamente segue a lei de Ohm, onde J é a densidade de corrente é dada por⁶⁶:

$$J = \frac{\mu \cdot e \cdot n_0 \cdot E}{L} \quad \text{Equação 13}$$

onde; μ é a mobilidade dos portadores de cargas, e é a carga do elétron, E é o valor do módulo do campo elétrico aplicado, n_0 é a número de portadores de cargas e L é a espessura do material.

Os resultados de tempo-de-vôo indicam que o transporte de lacunas do MEH-PPV segue um comportamento não dispersivo à temperatura ambiente (300 K) com uma transição progressiva para um comportamento dispersivo quando a temperatura está abaixo de 220 K⁶⁹. É interessante notar que nossos trabalhos de fluorescência dependente da temperatura mostram uma forte relaxação polimérica à 220 K, caracterizada pela mobilidade térmica de grupos laterais do 2-etil-5-hexilóxi do

MEH-PPV⁷². Portanto, a mobilidade dos grupos laterais e a dependência destes com a temperatura influenciam a condução ao longo da matriz eletroluminescente no dispositivo.

O MEH-PPV é um polímero conjugado do tipo doador de elétrons tendo os orbitais HOMO em 4,9 eV, e LUMO em 2,8 eV. A mobilidade de lacunas calculada por tempo-de-vôo é da ordem de $5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sob voltagens entre 50 a 150 V, sendo independente do campo elétrico aplicado. Portanto, este material tem o transporte de portadores de cargas do tipo não-dispersivo.^{65, 73} Por outro lado, o transporte de elétrons é 10.000 vezes menor, ou seja, da ordem de $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁷⁴ Por isso, o fenômeno de recombinação radiativa acontece próximo ao eletrodo de injeção do elétron (cátodo metálico).

1.2.3 Recombinação de cargas

Pela teoria quântica⁵³, é esperado que 75% das recombinações sejam tripletes e apenas 25% sejam singletes, desde que os spins das cargas recombinantes sejam mutuamente independentes. A emissão dos éxcitons tripletes é fraca e deslocada para o vermelho, e na maioria das vezes decai por vias não-radiativas (relaxamento vibracional ou também chamado de conversão interna), portanto são desconsideradas do processo de emissão⁵⁵.

O fenômeno da recombinação pode ser explicado por emissão Richard-Schottky ou Poole-Frenkel em matrizes orgânicas, pois envolve a formação do éxciton que por sua vez advém da recombinação elétron-lacuna.⁷⁵

1.2.4 Luminescência

Uma vez excitado, o decaimento radiativo do éxciton produz emissão (eletro-ou fotoluminescência) não coerente do estado eletrônico excitado para o estado eletrônico fundamental (transição $S_1 \rightarrow S_0$), cuja frequência depende da diferença de energia entre o HOMO e o LUMO do centro emissor. Os espectros obtidos pela

excitação eletroluminescente são muito semelhantes aos obtidos via excitação fotônica, pois acabam gerando a mesma espécie responsável pela emissão: o éxciton.

A recombinação dos portadores de cargas (elétrons e lacunas) que ocorre no material pode ser radiativa, com a emissão de fluorescência, ou não-radiativa, sendo que estes dois processos competem entre si (Figura 11). A perda de energia por processos não-radiativos diminui a eficiência quântica dos dispositivos.

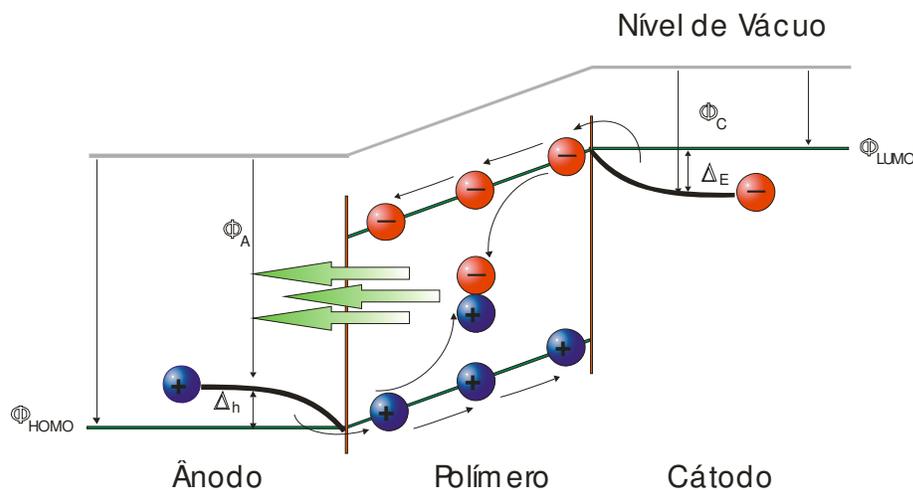


Figura 11: Decaimento radiativo: injeção dos portadores de cargas (elétron e lacunas), formação do éxciton na matriz luminescente e recombinação emissiva. Φ_A : função trabalho do ânodo; Φ_C : função trabalho do cátodo; Δ_e : barreira energética para a injeção de elétrons e Δ_h : barreira energética para a injeção de lacunas.

Para se conseguir uma boa eficiência na formação do éxciton é necessário que haja um balanço entre a injeção e o transporte de cargas (elétrons e lacunas), maximizando assim, as recombinações radiativas. Se isto não ocorrer, haverá uma corrente fluindo através do dispositivo, a qual não contribui para a eletroluminescência. Neste caso, a formação e o decaimento não-radiativo dos éxcitons ocorrerão muito próximos ou exatamente nos próprios eletrodos, sendo chamado de “supressão dos eletrodos”⁷⁶.

1.3. Comprimento crítico de conjugação

Geralmente, um sistema cromóforo é constituído por uma distribuição de conjugação. Esta distribuição possui comprimento mínimo de 7 unidades de meros conjugados, como no caso do MEH-PPV, pois a partir deste comprimento de conjugação o espectro de eletro- e fotoluminescência não se altera com o aumento do numero de meros conjugados. Isto não quer dizer que unidades de 1 mero até 6 unidades conjugadas não emitam, mas frequentemente possuem alta energia de excitação e muitas vezes transferem de forma não radiativa para sítios mais estáveis energeticamente (maior comprimento de conjugação) ⁷⁷ As conformações *trans* e planares entre os meros adjacentes são favorecidas em relação às conformações *cis* e tencionadas.

O cromóforo sofre tensões no sentido de romper a conjugação e diminuir o comprimento de deslocalização do elétron, gerando oligômeros de diferentes tamanhos de conjugação. (Figura 12).

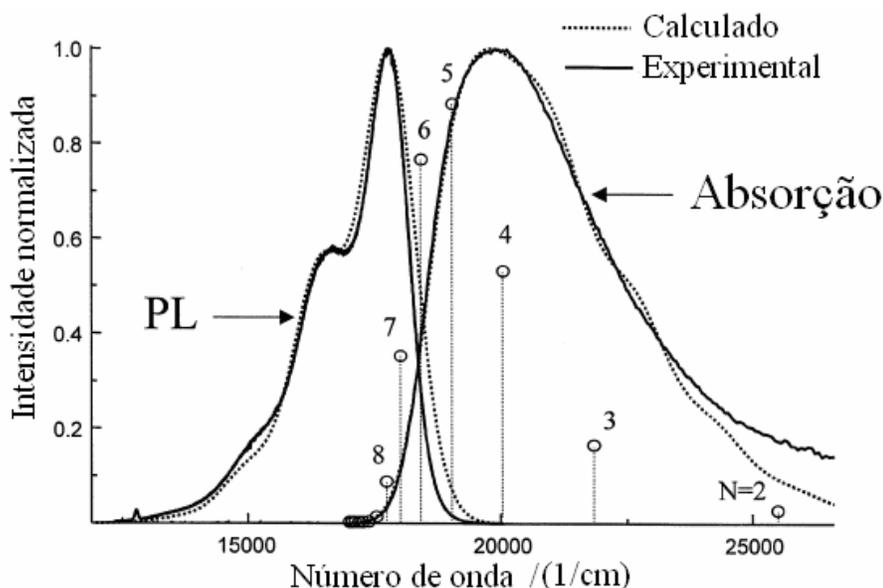


Figura 12: Espectros de fotoluminescência e de absorção do MEH-PPV obtidos experimentalmente e (—) calculado teoricamente (·····) através do coeficiente de absorção de N-oligômeros na ausência de componentes vibracionais. ⁷⁸

Conforme se aumenta o comprimento crítico de conjugação observa-se um deslocamento espectral de absorção para menores energias (Figura 12).⁷⁸ Os números indicados na Figura 12 mostram o comprimento crítico de conjugação do cromóforo correlacionado com o pico máximo de absorção no espectro.⁷⁸

O transporte de cargas (η) depende da mobilidade das cargas na matriz orgânica^{79, 80} e se baseia em sua livre deslocalização através de sítios conjugados (processo intracadeia) e através de sítios agregados (processo de transferência de energia intercadeia) por um processo chamado de “hopping”. Frequentemente, este tipo de transporte de cargas necessita de uma energia maior para excitação seguida de um deslocamento espectral para o processo emissivo, como mostrado na Figura 13.

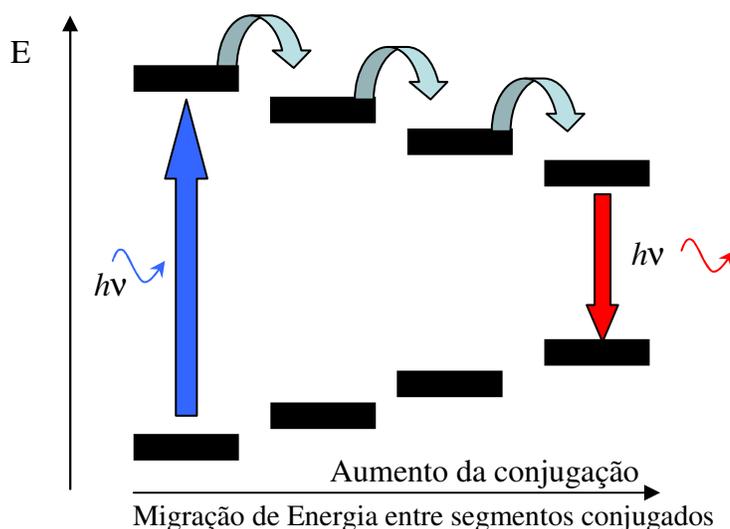


Figura 13. Esquema de transporte de cargas através do mecanismo de hopping.

A mobilidade de elétrons em matrizes orgânicas é menor que a mobilidade de lacunas, pois os elétrons são facilmente suprimidos na presença de oxigênio, via cruzamento inter-sistemas e desativado via conversão interna.⁸¹

A conjugação de um polímero pode ser fragilizada ou rompida, diminuindo significativamente as propriedades condutoras ou mesmo impedindo a passagem de corrente elétrica ao longo do polímero. Conceitualmente existem dois mecanismos

diferentes relatados para a quebra de conjugação do sistema polimérico: o primeiro mecanismo relaciona a tensão aplicada sobre as cadeias através do modelo de “dobras abruptas”⁷⁸ que descreve tensões que alteram a planaridade do sistema conjugado. O outro modelo que descreve o rompimento da conjugação π é o da desordem conformacional⁸², cujas funções de onda dos elétrons π não podem se estender ao infinito devido à contribuição do arranjo desordenado da cadeia polimérica, assim em um dado momento a cadeia perde naturalmente a sua planaridade e propriedade condutora.

O modelamento quântico mostra que, à temperatura ambiente, qualquer ângulo de torção compreendido entre 10 e 40° interrompe a conjugação do PPV, resultando numa distribuição gaussiana de comprimento de conjugações. Já os grupos substituídos do MEH-PPV (metóxi e 2'-etil-hexilóxi) minimizam o mecanismo de dobras abruptas, pois estabilizam a geometria plana através dos grupos laterais.⁷⁸ Enquanto que estruturas lineares favorecem a deslocalização de cargas eletrônicas ao longo das cadeias poliméricas do MEH-PPV, conformações *cis* diminuem sensivelmente a deslocalização eletrônica e grupos carbonilas impedem deslocalização dos portadores de cargas.⁸³

1.4. PLED com blendas poliméricas

As blendas utilizadas em PLED podem envolver polímeros condutores emissores de luz ou misturas (blendas) destes com polímeros não-condutores. Estes polímeros podem ser utilizados em camadas transportadoras de cargas, cuja espessura pode variar de 10 a 50 nm, ou ainda podem ser misturados junto à matriz eletroluminescente.

As vantagens de se utilizar blendas poliméricas estão no fato de: (i) contribuir para o aumento do rendimento quântico de eletroluminescência⁸⁴, pois melhoram os processos de interface com o cátodo metálico⁴⁴; (ii) promover a diminuição da voltagem de “*turn on*”^{85, 86} – voltagem em que se inicia o processo de

eletroluminescência -, aumentando a eficiência e diminuindo o consumo de energia elétrica; (iii) aumentar a densidade de corrente elétrica^{87, 88}; e (iv) diminuir o custo do dispositivo.

A agregação e a formação de excímeros são verdadeiramente obstáculos cruciais na aplicação de polímeros conjugados em PLEDs principalmente porque os filmes são preparados a partir de soluções de altas concentrações por spin-coating. De forma geral, os polímeros condutores formam estados excitados intercadeias e pares ligados de agregados que suprimem a eficiência do dispositivo. Além disso, excímeros formados pela agregação de cadeias poliméricas geralmente geram bandas de emissões muitas vezes mais largas e deslocadas para a região espectral do vermelho. Portanto, seria interessante evitar a interação intercadeia entre polímeros conjugados, deixando-as isoladas. Isso poderia ser feito através da inserção da cadeia polimérica em canais isolados, por exemplo, de sílica, como realizado por Schwartz e colaboradores⁸⁹. Outra opção seria controlar o espaçamento entre as cadeias conjugadas através da inserção de grupos laterais derivados de PPV com grandes distâncias, porém, isto não pode ser facilmente sintetizado e qualquer alteração da cadeia lateral do polímero poderia alterar o seu comportamento espectral, o que seria indesejável nesta situação.⁹⁰

O fenômeno de agregação de polímeros condutores ocorre quando se aumenta a concentração deste polímero em solução e também quando se prepara filmes e dispositivos eletroluminescentes. Os estudos de fluorescência mostram que quando ocorre o aumento da concentração de um determinado cromóforo, observa-se muitas vezes a agregação e emissão da espécie agregada. Esta espécie possui um rendimento quântico de luminescência muito inferior ao rendimento de cromóforos isolados, além de, em muitas vezes, deslocar o pico de emissão para regiões de menores energias (maiores comprimentos de onda).

A utilização de blendas com polímeros ordinários (não-condutores) dificulta a formação de estruturas agregadas através da inserção de cadeias poliméricas entre as unidades do cromóforo. Um sistema ideal se dá quando se tem cadeias isoladas de polímero condutor, de forma a se manter em sua máxima extensão e circundadas por

cadeias poliméricas do polímero não-condutor, porém esta situação ainda não pode ser obtida, pois a mistura entre dois polímeros imiscíveis gera necessariamente uma estrutura enovelada e compactada.

A morfologia de blendas é extremamente importante em processos de eletroluminescência. As propriedades de miscibilidade podem modificar substancialmente o transporte de cargas das blendas de polímeros conjugados através do controle da morfologia de separação de fases entre as componentes do sistema.⁹¹ As blendas poliméricas apresentam uma forma alternativa de preparar materiais com propriedades específicas para aumentar o desempenho dos dispositivos eletroluminescentes. Selecionando cuidadosamente cada componente polimérico na mistura e ajustando sua proporção no filme as propriedades de injeção, transporte e recombinação de cargas podem ser melhorados.⁹²

A evolução da morfologia de blendas de polímeros condutores com polímeros não-condutores foi reportada na literatura utilizando MEH-PPV e poli(metacrilato de metila) (PMMA) por Iyengar e colaboradores⁹³ que observaram domínios de MEH-PPV emissores de luz em baixas concentrações que possuem diâmetro da ordem de 300 a 900 nm. Observaram que em aproximadamente 50% em massa ocorre uma inversão de fases envolvendo uma estrutura bicontínua. O maior rendimento de eletroluminescência ocorre em 75 % em massa de MEH-PPV, quando uma estrutura tridimensional existe envolvendo os domínios isolados do PMMA.⁹³

Os trabalhos de Park e colaboradores⁹⁴ mostram uma transferência de energia do tipo Förster entre derivados de PPV para a emissão de luz branca entre: Polivinilcarbazola (PVK) > poli(9,9'-dihexilfluoreno-2,7-divinileno-m-fenilenovinileno-stat-p-fenilenovinileno) PDHFPPV > MEH-PPV. Os autores avaliaram a eficiência quântica quando se utiliza camadas injetoras / emissoras e quando se utiliza a blenda polimérica em uma única camada. Neste último caso, os resultados mostram que a eficiência quântica é menor devido à baixa componente emissiva na região do azul que é transferida para os outros cromóforos.⁹⁴

Utilizando blendas poliméricas de 40 % em massa de MEH-PPV, que emite na região do vermelho, com 60 % em massa de poli(9,9-di-n-octil-2,7-fluoreno)

(PFO), que emite na região do azul, Shen e colaboradores ⁸⁶ estudaram a emissão eletroluminescente da blenda e observaram que nesta composição, ocorre uma transferência de energia incompleta que permite a maior eficiência quântica de eletroluminescência: baixa voltagem de *turn-on* a 4 V, alto brilho (10.270 cd m⁻²), e alta eficiência quântica (2,3 cd A⁻¹, 1,8 lm W⁻¹).⁸⁶

O aumento da eficiência dos dispositivos eletrônicos emissores de luz pode ser conseguido através da mistura de polímeros com meros iônicos (ionômeros) e polímeros condutores. Kim e colaboradores ⁹⁵ avaliaram a influência das unidades ácidas sulfonadas quando se blenda o MEH-PPV com poliestireno (PS) e com poliestireno-sulfonado (PSS). Eles estudaram alguns dispositivos e concluíram que o máximo das intensidades de PL e EL aparecem na proporção de 50:50 em massa em ambos os casos. Os sistemas compostos por MEH-PPV/PSS e MEH-PPV/PS apresentaram uma eficiência duas vezes maior que o polímero de MEH-PPV puro. A blenda de MEH-PPV/PSS apresentou uma eficiência quatro vezes maior se comparada à blenda de MEH-PPV/PS devido ao efeito dos grupos polares sulfonados que facilitam a injeção de portadores de cargas do cátodo para os sítios emissores além de ter a voltagem de *turn-on* significativamente reduzida.⁹⁵ Porém os autores não detalham a morfologia de fase nas composições de 50:50 % em massa em ambos os sistemas poliméricos. Esta correlação entre morfologia e eletroluminescência será o foco principal deste trabalho.

Neste sentido, propusemos a síntese de um copolímero iônico solúvel em solventes orgânicos e que apresente interação favorável com o nosso polímero eletroluminescente do estudo, o MEH-PPV. O copolímero iônico sintetizado apresenta grupos estireno na concentração de 97 % em mol para que as interações específicas entre os anéis aromáticos do estireno favoreçam a miscibilidade com a parte aromática e conjugada do MEH-PPV. Este copolímero apresenta 3 % em mol de unidades de ácido acrílico que será responsável por facilitar a injeção de cargas dos eletrodos para a matriz eletroluminescente e este grupo terá maior interação com a parte da cadeia lateral polar (éter) do MEH-PPV (Figura 14). Além disso, introduzimos neste copolímero 0,05 % em mol de unidades de 1-metacrilato de

pirenil metila que atua como sonda fluorescente, para estudo de miscibilidade e através do processo de transferência ressonante com o MEH-PPV.

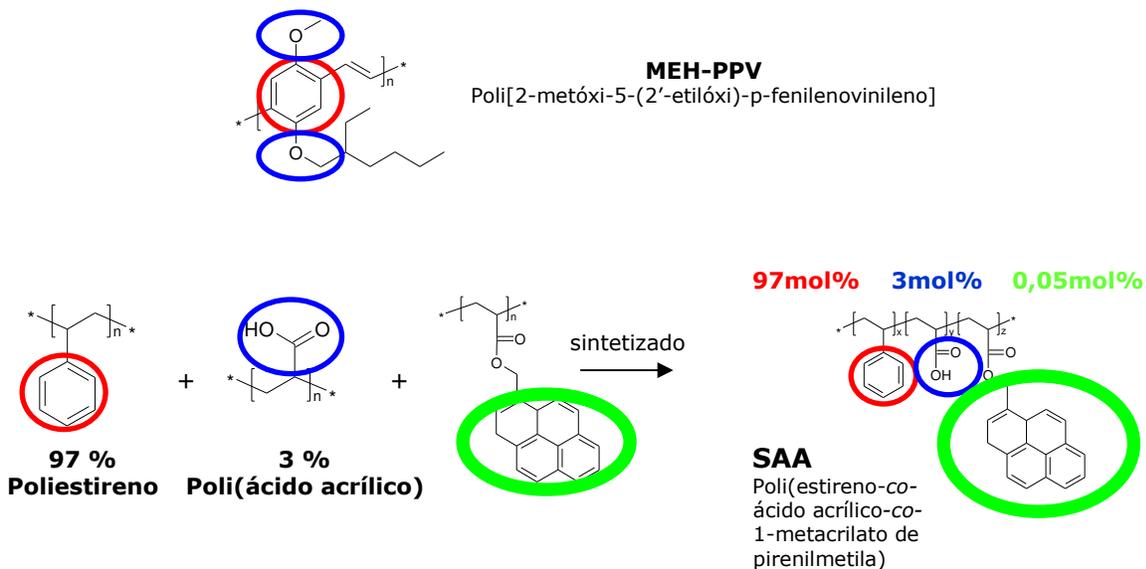


Figura 14: Esquema de síntese do SAA considerando interações específicas com o MEH-PPV.

1.5 Morfologia de Filmes em blendas poliméricas

Uma mistura entre dois polímeros pode ser miscível na escala molecular e as propriedades individuais desaparecem, ou imiscível, na qual se tem uma dispersão em que cada componente retém sua própria identidade.

Em nosso sistema não existe componentes repulsivas entre os polímeros, como duas unidades carregadas. O MEH-PPV não apresenta cargas e desse modo, o termo de interação repulsiva da equação não existe, ficando somente os termos de atração binária, tendo a forma:

$$B = B_{AA-PPV} \phi'_{AA} + B_{S-PPV} \phi'_S - B_{AA-S} \phi'_{AA} \phi'_S \quad \text{Equação 14}$$

onde ϕ' significa a fração molar de um componente e $\phi'_{AA} + \phi'_S = 1$

O primeiro critério para a miscibilidade termodinâmica de uma mistura é que possua um valor menor que zero na para a variação de energia livre de Gibbs.

$$G_{AB} < G_A + G_B \text{ ou } \Delta G_M < 0 \quad \text{Equação 15}$$

ΔG_M , que está relacionada com a componente entrópica ΔS_M , entálpica ΔH_M e com a temperatura T pela simples relação termodinâmica:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad \text{Equação 16}$$

Esta equação pode ser desenvolvida segundo o modelo do retículo rígido descrito por Flory e Huggins e utilizado para estudo de decomposição de fase em polímeros^{96,97}. Para um sistema de mistura onde $\Delta G_M < 0$ então $\Delta H_M - T\Delta S_M < 0$. Sabe-se que ΔH_M é a entalpia de mistura e é governada por interações entre os polímeros.

$$\Delta H_M = V \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \quad \text{Equação 17}$$

onde: δ_1 e δ_2 são parâmetros de solubilidade; φ_1 e φ_2 são as frações de volume de cada componente.

Com fortes interações como as ligações de hidrogênio ou polares, a entalpia pode ser exotérmica, promovendo a miscibilidade.

Por outro lado, a variação de entropia, ou ganho entrópico sobre a mistura, é sempre positiva devido aos maiores graus de liberdade (muitas possibilidades na desordem conformacional). Este termo é extremamente dependente do comprimento de cadeia do polímero ou do grau de polimerização. A variação de entropia em um sistema é relacionada pelo logaritmo neperiano (\ln) do número de graus de liberdade distintos (W_A) deste sistema associada à uma constante, dessa forma:

$$\Delta S_M = k \cdot \ln \left(\frac{W_A}{W_B} \right) \quad \text{Equação 18}$$

Aplicando as equações 21 e 22 à equação 20, tem-se a relação de Flory-Huggins:

$$\frac{\Delta G_M}{V} = k \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \cdot \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \cdot \ln \varphi_2 + \frac{\chi}{V_S} \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2 \right) \quad \text{Equação 19}$$

, onde φ_1 e φ_2 são as frações de volume de cada componente, V_1 e V_2 são os volumes moleculares de cada componente, χ é o parâmetro de interação e V_S é o volume do segmento de interação. Este termo aparece quando os dois primeiros termos entrópicos aproximam-se de zero com o forte aumento do comprimento da cadeia polimérica.

A primeira condição para miscibilidade, $\Delta G_M < 0$, não é suficiente para a formação de uma blenda homogênea. No processo de mistura, o tamanho dos domínios tem de ser suficientemente reduzidos para que a difusão seja efetiva. Além disso, somente o módulo de ΔG_M não é fundamental, mas o perfil da curva de ΔG_M versus φ é importante para avaliar morfologias de estabilidade, meta-estabilidade e instabilidade de mistura do sistema.

Neste diagrama teórico, observa-se duas curvas: uma linha contínua, chamada de “binodal”, que separa as regiões estáveis e metaestáveis, e uma linha tracejada, chamada de “spinodal”, que separa as regiões meta-instáveis e instáveis.⁹⁸ A Figura 15 representa a dependência da energia livre de Gibbs de mistura com a composição para um sistema imiscível (na temperatura T_3), um sistema miscível (na temperatura T_1) e um sistema parcialmente miscível (na temperatura T_2). A curva binodal da Figura 15 representa a fronteira entre a região estável e a meta-estável, e a curva

spinodal separa a metaestabilidade e a instabilidade. Em uma temperatura T_2 os pontos α e δ definem a curva binodal enquanto β e γ definem a curva spinodal

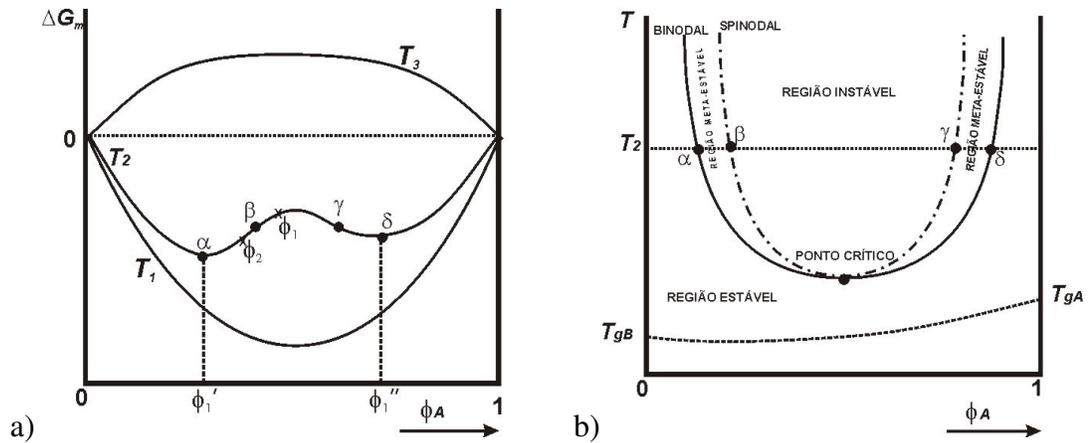


Figura 15 a) Representação da dependência da energia livre de Gibbs de mistura para um sistema de dois e b) Diagrama de fase típico para um par polimérico parcialmente miscível. 98, 99.

A curva binodal se define quando núcleos presentes se atraem mutuamente formando uma estrutura nuclear. Este processo de separação de fase é chamado de nucleação e crescimento (NG) e é exatamente o mesmo processo que ocorre na cristalização. Por outro lado, a decomposição spinodal (SD) se define pela interconectividade das fases e pela rápida formação de grupos regularmente arranjados no espaço tridimensional. Nesta estrutura co-contínua tridimensional pode-se combinar o melhor desempenho de cada componente da blenda, sem que as propriedades particulares sejam afetadas pela presença do outro polímero ⁹⁸. Na Figura 16, ilustrou-se a evolução de morfologia de fase através da adição de componentes imiscíveis a um sistema binário em baixas concentrações de um componente até atingir a interconectividade das fases.

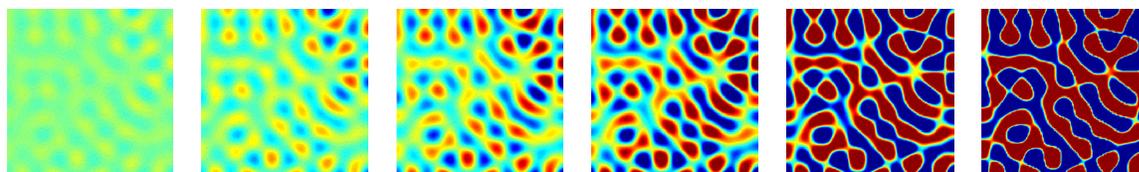


Figura 16: Ilustração da evolução de morfologia de fase através da adição de componentes imiscíveis ao sistema binário iniciando por uma nucleação e crescimento em baixas concentrações até atingir a interconectividade das fases com a decomposição spinodal.¹⁰⁰

Existem dois grupos importantes que determinam a formação da morfologia. No primeiro grupo, são encontrados os aspectos termodinâmicos, por exemplo, o parâmetro de Flory-Huggins (ϕ) dos componentes (polímeros) envolvidos, a razão de concentração entre eles e a interação (solubilidade) com o solvente aplicado. Os aspectos termodinâmicos refletem a natureza ou propriedades fundamentais da solução quem compõem o(s) polímero(s) e o(s) solvente(s) durante a formação do filme. No segundo grupo, estão relacionados os parâmetros que regem os efeitos cinéticos que são extremamente importantes durante o processo de formação do filme fino, que inclui a velocidade de evaporação do solvente, comportamento de cristalização e pós-tratamento.

A solubilidade de um polímero em certo solvente pode ser proposta se for conhecido o parâmetro de solubilidade do solvente – se for uma solução líquida, – ou da matriz polimérica, – no caso de uma solução sólida¹⁰¹. Hildebrant¹⁰² propôs que o parâmetro de solubilidade de um polímero é sempre definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva no estado amorfo à temperatura ambiente.

A densidade de energia coesiva (e_{co}) de uma substância é a energia necessária para remover a molécula de seus vizinhos próximos dividida pelo volume total de molécula removida. Desse modo, tem-se que:

$$e_{co} = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad \text{Equação 20}$$

Portanto, o parâmetro de solubilidade δ é definido como:

$$\delta = \sqrt{e_{co}} = e_{co}^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 21}$$

onde: e_{co} é a energia coesiva da substância e \bar{V} é o volume molar em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Para descrever estes comportamentos Charles M. Hansen ¹⁰³ decompôs o parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes de dispersão δ_D , polar δ_P , e de ligação de hidrogênio δ_H , sendo que o parâmetro total dado por:

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Equação 22}$$

onde: δ_T é o parâmetro total de Hildebrand, δ_D é a componente de dispersão, δ_P é a componente polar e δ_H é a componente da ligação de hidrogênio.

Krevelen ¹⁰⁴ admitiu que a solubilidade de uma molécula em um solvente depende da relação entre os parâmetros de solubilidades do solvente e do soluto, sendo que quanto mais próximos forem esses valores melhor será a solubilidade do soluto.

Uma das maneiras de se determinar o parâmetro de Hildebrandt de um polímero é através de experimentos de solubilidade em uma ampla faixa de solventes, cujos parâmetros de solubilidade sejam conhecidos. Outro método é o semi-empírico e se baseia na aditividade de valores de solubilidade de grupos.

Envolvendo copolímeros, a miscibilidade pode ser descrita através do modelo de Paul e colaboradores ¹⁰⁵ e adaptado ao nosso sistema de interesse. O parâmetro B descreve a energia de interação binária e a influência de cada componente (descrita por monômeros individuais) do copolímero, levando em consideração a interação isolada de cada monômero com outro polímero descontado da interação entre os monômeros que estão na mesma cadeia polimérica. “AA” indica a componente do ácido acrílico, a letra “S” indica o segmento de estireno e as letras “PPV” se referem

ao MEH-PPV. O parâmetro de interação pode ser positivo ou negativo. No caso de interações que favoreçam a miscibilidade este parâmetro é negativo e vice-versa.

Neste sentido, iremos nos restringir ao estudo de morfologia de separação de fases em estado de não-equilíbrio. Este estado é formado quando o solvente que contem a blenda polimérica é evaporado e então o filme preparado assume uma morfologia que não revela o mecanismo termodinâmico de separação de fases, mas sim uma simples separação de fases por componentes imiscíveis em um processo cinético. Conceitualmente não é válida a aplicação da teoria termodinâmica para a separação de fases desta blenda polimérica.

Neste trabalho buscamos correlacionar a morfologia da blenda utilizando o mesmo sistema de preparo dos filmes eletroluminescente, ou seja, através da formação do filme fino por *spin-coating*. Somente nos casos em que foi necessária a formação de filmes espessos (caso da fratura criogênica) utilizamos a secagem (casting) em placas de evaporação lenta, e ainda assim, não podemos inferir o mecanismo termodinâmico de separação de fases. Portanto restringir-nos-emos a analisar os processos de difusão que regem a separação de fases das blendas imiscíveis.

CAPÍTULO 2 OBJETIVO

A eficiência dos dispositivos eletroluminescentes preparados com polímeros condutores esbarra nas propriedades de agregação das cadeias poliméricas conjugadas. Este fenômeno diminui drasticamente a eficácia de recombinação radiativa. Neste sentido, as blendas poliméricas surgem como uma opção para aumentar a eficiência dos mesmos, pois reduzem a agregação. Além disso, as blendas com copolímeros iônicos (ionômeros) se mostram eficientes para promover a melhor adesão aos eletrodos (cátodo e ânodo). Entretanto existem poucos trabalhos discutindo a correlação da morfologia de blendas com polímeros condutores e a eficiência dos dispositivos eletroluminescentes. Esse é, portanto, o principal deste trabalho. Para isto utilizaremos como estratégia a síntese de um copolímero específico (SAA) para promover as interações com o polímero eletroluminescente MEH-PPV. Serão avaliados a miscibilidade e a morfologia de fases do sistema polimérico binário e a influência na caracterização elétrica e nos espectros de eletroluminescência.

CAPÍTULO 3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

O polímero poli[2-metóxi-5-(2'-etilóxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) foi utilizado assim como recebido ($M_n = 86 \text{ kg mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) (Figura 17). O poli(estireno-co-ácido acrílico-co-1-metacrilato de pirenimetila) (SAA) foi sintetizado via polimerização radicalar¹⁰⁶ utilizando-se os monômeros de estireno (S) (Sigma-Aldrich, 99,5%), ácido acrílico (AA) (Sigma-Aldrich 99,0%) e 1-metacrilato de pirenimetila (MMA-py, 97%, Polysciences). O iniciador utilizado foi o persulfato de potássio (KPS, 99%, Aldrich Chemical Co.), e o surfactante foi o dodecil sulfato de sódio (SDS, 98%, Merck) sem purificação adicional. O clorofórmio utilizado para o preparo das blendas foi de alta pureza (Vetec, 99,8 %) e utilizado assim como recebido. Sintetizamos primeiramente um copolímero contendo 11 % em massa de unidades de ácido acrílico, porém este polímero apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos, e o impossibilitou de misturar com MEH-PPV. Por este motivo, reduzimos a concentração de ácido acrílico para 3 % em massa de unidades ácidas. Utilizou-se uma sonda de acrilato de pirenila copolimerizada em 0,07% em massa para avaliar a miscibilidade e a interação entre este copolímero e o MEH-PPV.

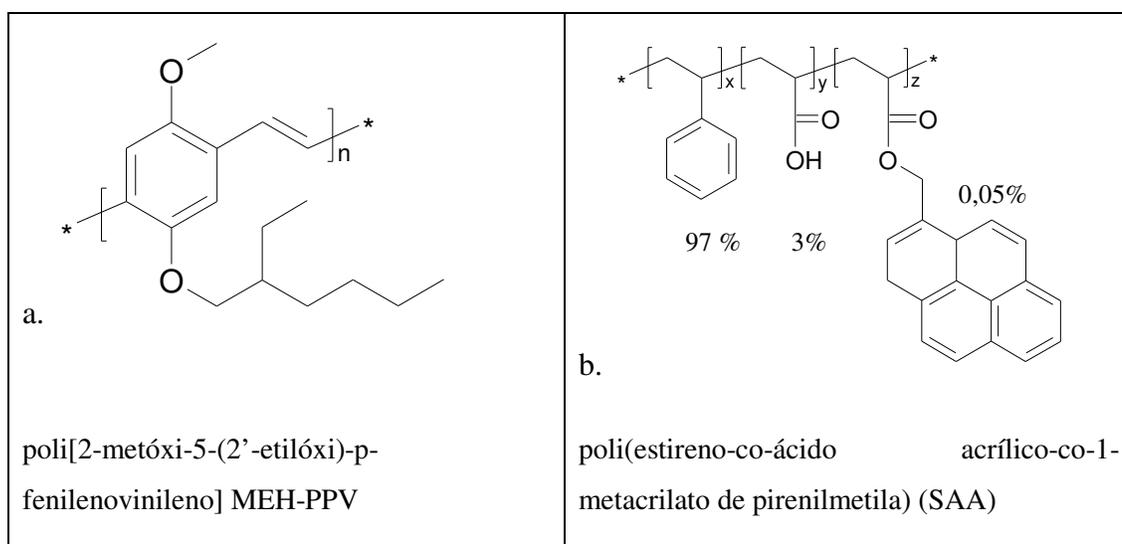


Figura 17: Estrutura química do a. poli[2-metóxi-5-(2'-etilóxi)-p-fenilenovinileno] MEH-PPV e b. poli(estireno-co-ácido acrílico-co-1-metacrilato de pirenimetila) (SAA), $x = 96,93$, $y = 3,01$, $z = 0,06$ obtidos por medidas de ^{13}NMR e UV-VIS.

A camada transportadora de lacunas (Baytron-P) (Bayer Company) utilizada foi uma blenda polimérica de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) com poli(estireno sulfonado) (PSS). As soluções utilizadas para o preparo dos dispositivos eletroluminescentes foram filtradas em microfiltros 0,2 μm Millex-FGS filters (Millipore).

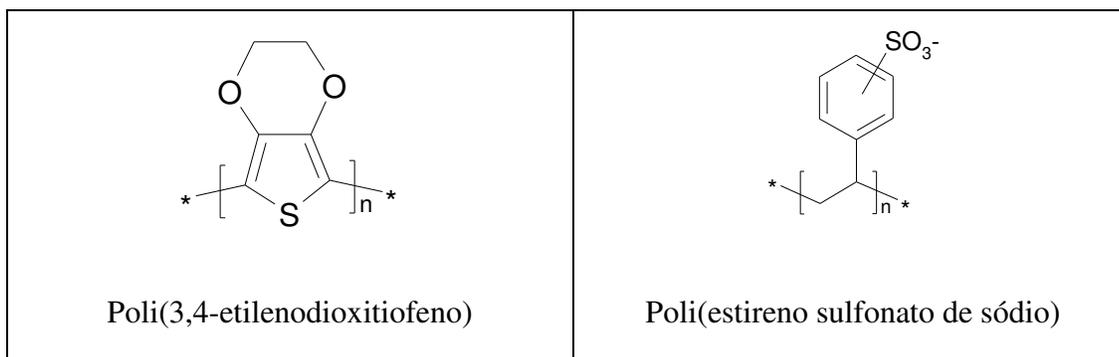


Tabela 2: Propriedades físicas do SAA e do MEH-PPV

Polímero	x/(mol %) ^a	y/(mol %) ^a	z/(mol %) ^b	% AA-S seqüência ^a	% S-S seqüência ^a	\overline{M}_n / (kg mol ⁻¹) ^c	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ^c	T _g /°C ^d
SAA	96,93	3,01	0,06	55	45	155	1.7	113
MEH-PPV	-	-	-	-	-	125	9.7	54

^a do ¹³C NMR, ^b do UV-VIS, ^c do GPC, ^d do DSC.

3.2 Descrição de Métodos

As análises termogravimétricas dos três polímeros foram realizadas em atmosfera de argônio a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado neste tipo de análise foi o Thermogravimetric Analyzer Hi-Res da TA Instruments, modelo 2950.

A análise térmica destes polímeros foi realizada em um calorímetro diferencial de varredura (DSC) modelo TA v2.2A, calibrado com índio como padrão (T_m = 156,60 °C). A velocidade de varredura foi de 10 °C / min e foram realizados

dois ciclos de aquecimento na faixa de temperatura entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o primeiro aquecimento a amostra foi resfriada a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$, sendo em seguida novamente aquecida com a mesma taxa de aquecimento com a finalidade de apagar a história térmica. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) foram definidos como o ponto médio da variação do fluxo de calor envolvido na transição vítrea.

As massas molares e as polidispersividades dos homopolímeros foram determinadas utilizando-se a cromatografia por permeação em gel em um cromatógrafo Waters 486, com três colunas tipo Ultrastyrogel linear (American Polymer Standards Co.) de 105, 104 e 103 de diâmetro de poros, utilizando THF como solvente a 40°C e um detector de índice de refração. Padrões de poliestireno monodispersos foram utilizados para a curva de calibração. As amostras foram dissolvidas em THF e filtradas com filtros Milipore de $0,45\text{ }\mu\text{m}$.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Bomem modelo MB-100, usando-se uma cela de NaCl como suporte a partir das soluções poliméricas. Amostra foi mantida sob um fluxo constante de argônio seco. Desse modo, pôde-se obter o espectro de infravermelho e minimizar as fortes absorções referentes às vibrações do CO_2 do H_2O . Foram feitas 16 acumulações numa faixa espectral de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros de absorção foram obtidos em um espectrômetro Hewlett-Packard-8452A UV-VIS operando na faixa espectral de 200 a 800 nm com resolução de 2,0 nm.

Para as amostras analisadas em Ressonância Magnética Nuclear (NMR) utilizou-se os equipamentos Varian Gemini e o Varian Inova que operam na frequência de 300 MHz e 500 MHz, respectivamente. Foram obtidos espectros de NMR de ^1H e ^{13}C em solução de clorofórmio deuterado (CDCl_3) à temperatura ambiente.

A espectroscopia de fluorescência foi realizada em um espectrofluorímetro ISS-PC1 com detector de contagem de fótons utilizando a iluminação back-face. As

amostras foram excitadas em 348 e 460 nm e a fluorescência foi coletada entre 360-690 nm e 480-720 nm, respectivamente. As fendas utilizadas são de 1 mm com resolução espectral de 0,25 nm.

A fluorescência resolvida no tempo foi obtida utilizando um espectrofotômetro de contagem de fóton único dependente do tempo (TCSPC - Time Correlated Single Photon Counting) em um FL 900, da Edinburgh Analytical Instruments, Edinburgh, Inglaterra. A excitação foi executada por uma lâmpada pulsada de arco de hidrogênio controlado por um tubo Thyatron operando à uma frequência de 40 kHz. A amostra foi selada à vácuo em uma cubeta de quartzo. As medidas foram obtidas utilizando $\lambda_{exc} = 348$ nm para a excitação e $\lambda_{em} = 377$ nm para a emissão de fluorescência dos grupos 1-pirenil metila. O decaimento da lâmpada para a deconvolução foi realizado através de um espalhador inerte, o nujol. As análises de tempo de decaimento foram feitas baseadas na técnica de deconvolução matricial da função de resposta medida $G(t)$ com a função da curva descrita pelo decaimento da lâmpada $I(t)$ que é chamado de IRF (Instrument Response File), gerando uma função resultante $R(t)$ que descreve o comportamento do sistema.

A microscopia de epifluorescência (EFM) foi realizada utilizando um microscópio invertido Leica DM IRB acoplado a uma lâmpada de arco de mercúrio HBO (HBO-100 W) para a excitação na região do ultravioleta 330-380 nm, selecionado através de filtros ópticos. A imagem foi capturada em uma câmera digital Samsung SDC-311 e processada no software Linksys v. 2.38. Através da utilização de filtros polarizadores lineares de luz alinhados em paralelo ou cruzados, utilizou-se a técnica de microscopia luz polarizada para observar o comportamento de birrefringência dos filmes de MEH-PPV.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para fornecer informações adicionais sobre a morfologia de superfície das amostras de filmes finos e espessos. O microscópio JEOL modelo JSM 6340F foi operado a uma voltagem de aceleração eletrônica de 20 kV com as amostras recobertas por uma camada de ouro condutora de 6 Angstroms.

Para o estudo morfológico, foram preparados dois tipos de filmes poliméricos com diferentes espessuras. Um tipo possui uma espessura da ordem de 70 μm e que foram utilizados para registrar os domínios de fase entre os componentes poliméricos binários. Este tipo de filme foi submetido às análises de microscopia de epifluorescência, de fratura criogênica por microscopia eletrônica de varredura, de fluorescência estacionária e resolvida no tempo e de espalhamento de raios X à baixos e altos ângulos. Já o outro tipo de filme, que possui uma espessura da ordem de 200 nm (1000 vezes menor – medidos por microscopia eletrônica de varredura), foi preparado e analisado morfológica e espectroscopicamente para correlacionar com as medidas de eletroluminescência dos dispositivos que também possuem uma espessura desta ordem de grandeza. As soluções foram preparadas nas concentrações de 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0; 10,0; 25; 50; 75; 90 e 100 (% em massa) de MEH-PPV em SAA e diluídas em clorofórmio à temperatura ambiente na concentração de 20 mg mL^{-1} da mistura polimérica no solvente clorofórmio. Esta solução foi utilizada para gotejar 0,5 mL sobre a lamínula de vidro do “*spinner*” em rotação de 1500 rpm.

Para o preparo dos filmes espessos foram pesados em uma microbalança as blendas poliméricas de SAA:MEH-PPV nas concentrações de 0,01; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0; 10,0; 25; 50; 75 e 90 (% em massa) de MEH-PPV em SAA e os polímeros puros e diluídas em clorofórmio à temperatura ambiente na concentração de 5 mg mL^{-1} durante 1 dia para a completa dissolução dos polímeros. Após isto, esta solução foi despejada em placas de Petri tampadas para que houvesse a saturação da atmosfera e uma lenta evaporação do solvente. Isto proporcionou a formação de uma estrutura homogênea do filme, evitando a condensação de gotículas de água que se formam ao evaporar o solvente.

Nos experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS = Small Angle X-ray Scattering) e de difração de raios X a altos ângulos (WAXS = Wide Angle X-ray Diffraction) foram utilizados raios X provenientes de fonte de luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e a instrumentação disponível na linha de luz SAXS1. Os padrões de SAXS são obtidos a ângulos muito pequenos (menores que um grau) e por isso é capaz de fornecer informações estruturais macromoléculas entre 5 e 25 nm e de até 150 nm em sistemas

parcialmente ordenados. Estas medidas contribuíram ao entendimento morfológico e estrutural em escala nanométrica, que estão diretamente correlacionadas com as propriedades eletroluminescentes das blendas poliméricas, objeto principal deste estudo. Detalhes do tamanho e forma dos domínios cristalinos na escala de 10 a 200 nm são revelados pelas experiências de SAXS. A partir destes resultados também é possível obter informação sobre a interface destes domínios quando se trata de um sistema bifásico e a possível orientação e ordenação dos mesmos. Os resultados de espalhamento a ângulos maiores ($2\theta > 3^\circ$) fornecem informações sobre o empacotamento molecular e as distâncias de repetição nos domínios ordenados. Caracterizamos assim a estrutura cristalina do material e os parâmetros dessa estrutura, geralmente na escala de 0,1 a 0,6 nm. A geometria das experiências de SAXS ou WAXS permite registrar os dados na orientação do feixe incidente “perpendicular” (Figura 18 a) ou “paralelo” (Figura 18 b) ao plano do filme, com o objetivo de analisar em duas dimensões (2D) os diferentes graus de ordenação, revelando a anisotropia do sistema. Para as medidas de SAXS e foi utilizado um detector a gás sensível à posição unidimensional (Biologic Inc). Os dados de WAXS foram registrados em placas de imagem. Os experimentos de espalhamento de raios X foram realizados com um comprimento de onda $\lambda = 1,608 \text{ \AA}$. A faixa angular de detecção para os experimentos aqui reportados foi de $1,5^\circ < 2\theta < 32,5^\circ$ para WAXS e $0,15^\circ < 2\theta < 8,2^\circ$ para SAXS. As curvas de espalhamento representam a intensidade da radiação espalhada (ou difratada) pela amostra $I(q)$ em função do módulo do vetor

de espalhamento $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right)\text{sen}\theta$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento (ou de difração de Bragg no caso de materiais cristalinos).

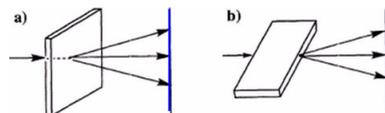


Figura 18: Figura de incidência do feixe de SAXS e WAXD: a) Normal à superfície e b) Paralela à superfície do filme.

As propriedades de eletroluminescência (EL) dos copolímeros foram enviadas para investigação para o Prof. Dr. Frank E. Karaz da Universidade de Massachussets nos Estados Unidos. A arquitetura utilizada nos dispositivos foi: ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al nas composições de 25%, 50%, 75% e 90% em massa de MEH-PPV e a arquitetura ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Ca/Al para o dispositivo referência de MEH-PPV puro.

Inicialmente o substrato de ITO foi limpo por sonicação em detergente e água deionizada, acetona e isopropanol. A camada injetora de lacunas PEDOT:PSS foi depositada por “spin-coating” a uma velocidade de 1500 rpm para o recozimento a 120 °C por 2 horas. A espessura atingida foi de 100 nm. Feito isso, 20 mg/mL de uma solução de MEH-PPV e MEH-PPV:SAA foram filtradas através de filtros 0.2 µm Millex-FGS filters em clorofórmio e depositados por “spin-coating” sob atmosfera inerte de nitrogênio e a espessura atingida do filme foi de 75 nm. A evaporação do cátodo de cálcio foi realizada à pressão de 0,1 µTorr para se obter uma espessura de 400 nm deste metal, em seguida, evaporou-se com alumínio para proteger o cálcio e realizar as medidas elétricas. Estas medidas foram realizadas utilizando um equipamento descrito por Karazs e colaboradores¹⁰⁷ usando voltagem pulsada para as análises espectrais e voltagem contínua para a determinação da densidade de corrente. A área do diodo é de 6 mm².

O mecanismo de polimerização via radicais livres ocorre através da emulsificação pelo surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), formando uma estrutura micelar que envolve os monômeros insolúveis. O persulfato de potássio (KPS) foi utilizado como iniciador solúvel em água, que através da sua decomposição térmica, obtém-se o radical sulfato e a reação em cadeia se inicia. O processo de copolimerização em emulsão semicontínuo foi conduzido em um reator de 250 mL equipado com um agitador mecânico com hélice de politetrafluoretileno, um termômetro e um condensador de refluxo. O reator foi inicialmente carregado com água deionizada (60,0 mL), o surfactante SDS (0,11 g), o iniciador KPS (0,06 g) e o tampão NaHCO₃ (0,06 g). Duas soluções em funis de adição, uma constituindo de uma mistura dos monômeros ácido metacrílico, estireno e 1-metacrilato de pirenil metila; e uma solução aquosa contendo água deionizada (20 mL), SDS (0,60 g) e

KPS (0,06 g) foram continuamente alimentadas sob agitação de 300 rpm por um intervalo de tempo total de 5 horas sob atmosfera de argônio a 80 °C. Para as quatro sínteses de copolímeros marcados covalentemente com grupos 1-metacrilato de pirenil metila foram obtidas altas conversões de monômeros (>90%) determinadas gravimetricamente.

Os copolímeros foram isolados por precipitação com metanol que posteriormente lavados com metanol para a remoção de monômeros não reagidos e do surfactante e depois com água deionizada para a remoção das impurezas solúveis em água. Os copolímeros lavados foram colocados para secar sob vácuo a 60 °C até atingir um valor constante. Os produtos finais resultaram em materiais poliméricos de aparência branca.

A proporção de unidades de estireno e ácido acrílico foi de 96,93% e 3,01% respectivamente, caracterizados por integração quantitativa de ¹³C NMR das unidades fenilas, enquanto que a quantidade de 0,06% de 1-metacrilato de pirenilmetila foi determinada por absorção de UV-VIS utilizando uma curva de calibração de concentrações conhecidas de 1-metacrilato de pirenilmetila em diclorometano com concentrações entre 5×10^{-7} a 5×10^{-5} mol L⁻¹ em $\lambda_{\text{abs}} = 348$ nm. A porcentagem de estirila-estirila e de estirila-ácido acrílico foi determinada pela área integrada dos picos na região entre 146,6-144,8 ppm (unidades estirila-estirila adjacentes) e 144,7-142,4 ppm (unidades estirila em meio nucleofílico) e os cálculos estão mostrados na parte de resultados experimentais.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese e caracterização polimérica

A síntese do copolímero foi conduzida por polimerização em emulsão devido à maior facilidade de controle de temperatura pela água, à alta velocidade de polimerização devido ao iniciador radicalar, aos altos graus de polimerização e à remoção do monômero residual por evaporação.

O espectro de infravermelho do copolímero apresenta os seguintes modos vibracionais Figura 19: estiramento simétrico dos grupos CH_2 em 2925 cm^{-1} , estiramento simétrico da ligação $\text{C} - \text{H}$ em 2851 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C} = \text{O}$ em 1730 cm^{-1} , deformação angular no plano dos grupos CH_3 na região de 1452 cm^{-1} , deformação angular no plano dos grupos CH_2 na região de 1492 cm^{-1} , estiramento simétrico dos grupos CH_2 em 757 cm^{-1} , estiramento da ligação $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ em 1068 cm^{-1} , deformação angular simétrica da ligação $\text{C} - \text{H}$ dos grupos CH_3 em 1371 cm^{-1} , vibrações de grupos fenílicos dos blocos de estireno como: o estiramento da ligação $\text{C} - \text{C}$ em 1601 cm^{-1} , deformação angular fora do plano da ligação $\text{C} - \text{H}$ em 698 cm^{-1} , e estiramento do anel aromático em 3026 cm^{-1} , além de um forte de larga absorção em 3432 cm^{-1} referente à ligação $(-\text{CO} - \text{OH})$. Observa-se uma forte absorção entre 3200 e 3600 cm^{-1} que pode ser caracterizada pela absorção de água pelos grupos polares. Isto acontece devido a rápida evaporação do clorofórmio e a conseqüente condensação de água na janela de NaCl .

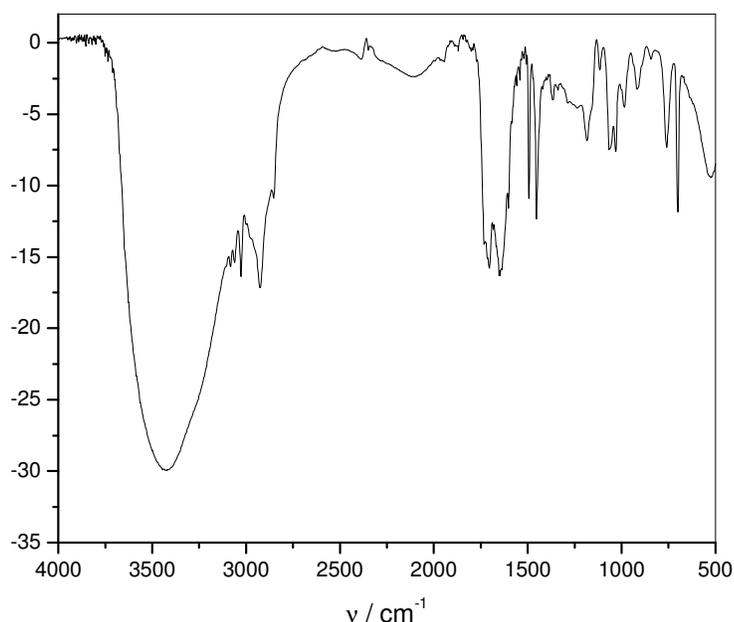


Figura 19: Espectros de FTIR do copolímero na forma de filme fino em janela de NaCl.

O espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) de próton (^1H) do copolímero mostrou deslocamentos químicos dos prótons dos anéis fenila na região compreendida entre 6,4 a 7,8 ppm. O deslocamento químico dos grupos metino ($-\text{CH}-$) e metileno ($-\text{CH}_2-$) no copolímero são observados na região entre 1,2 e 2,8 ppm. Os picos de ressonância dos grupos metila ($-\text{CH}_3$) no copolímero aparecem na região de 0,7 a 1,1 ppm. O pico do solvente (clorofórmio deuterado - CDCl_3) aparece em 7,27 ppm.¹⁰⁸

Já o espectro de ressonância magnética nuclear (NMR) de carbono (^{13}C) do copolímero (Figura 19) mostrou picos dos grupos carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) na região entre 175,5 e 176,6 ppm. O carbono do anel fenila ligado à cadeia polimérica é observado na região de 144,3 a 146,5 ppm, os outros carbonos das unidades de estireno são observadas na região entre 124,2 a 128,3 ppm. O pico do solvente (clorofórmio deuterado - CDCl_3) aparece na região entre 76,5 e 77,9 ppm. O deslocamento químico dos grupos metilenóxi ($-\text{OCH}_2-$) no copolímero é observado na região entre 66,1 e 67,8 ppm. O deslocamento químico dos grupos metino das unidades de

estiril ($\phi - C^\alpha - H$) aparece na região de 58,0 a 59,1 ppm. Os grupos metilenos ($-CH_2-$) da cadeia principal aparecem na região de 39,9 a 47,5 ppm. O deslocamento químico dos grupos metila ($-CH_3-$) aparece na região de 11,3 a 14,7 ppm. A porcentagem molecular das seqüências de estirila-estirila e de estirila-ácido acrílico foi determinada pela integral de área dos picos na região de 146,6 a 144,8 (deslocamentos químicos das unidades de estirila-estirila) e na região de 144,7-142,4 ppm (deslocamentos químicos das unidades de estirila em um microambiente de alta eletronegatividade como o ácido acrílico).¹⁰⁸ A relação entre as intensidades relativas às áreas de integração do espectro mostram que há um maior número de unidades seqüenciais estirila-estirila (S-S) (55 %) que unidades estirila-ácido acrílico (S-AA) (45 %) (Figura 20).

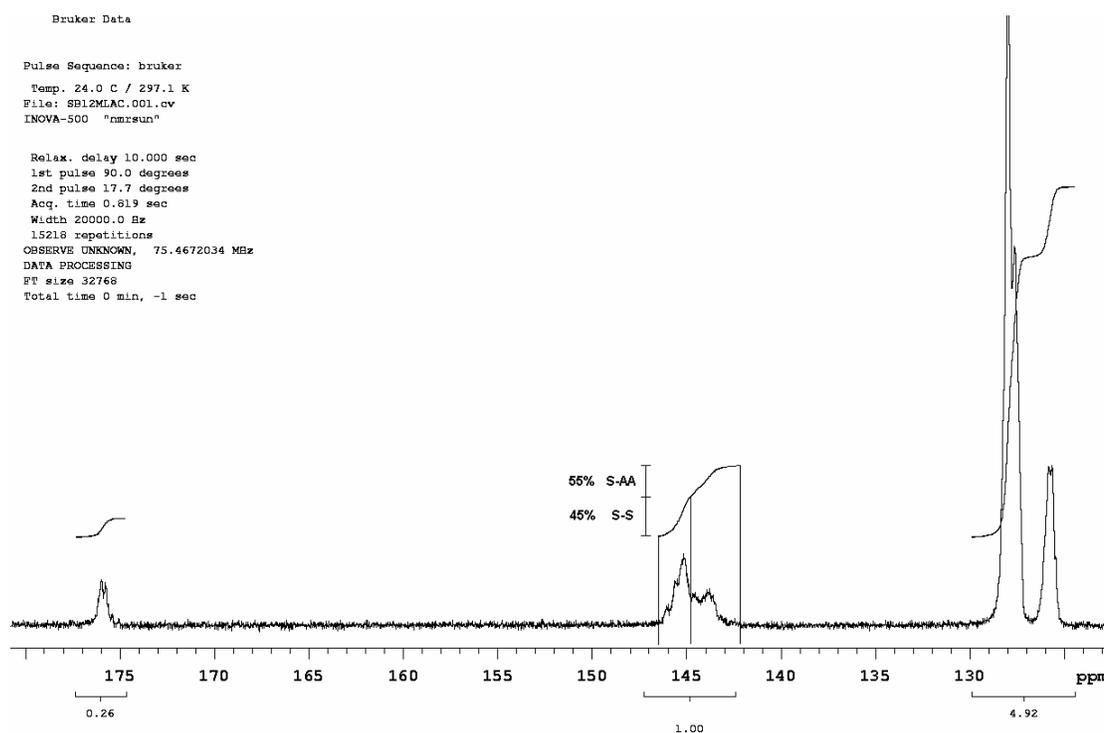


Figura 20: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹³C do copolímero SAA em CDCl₃.

A análise termogravimétrica mostrou um início de processo degradativo de 10% em massa em 200 °C e um processo de completa degradação iniciando-se em 350 °C conforme visualizado na Figura 21 A. A análise térmica de calorimetria

diferencial de varredura (Figura 21B) do copolímero revelou um polímero amorfo com uma transição vítrea (T_g) na faixa de 113 °C, ausentando-se de picos de cristalinidade (sendo completamente amorfo).

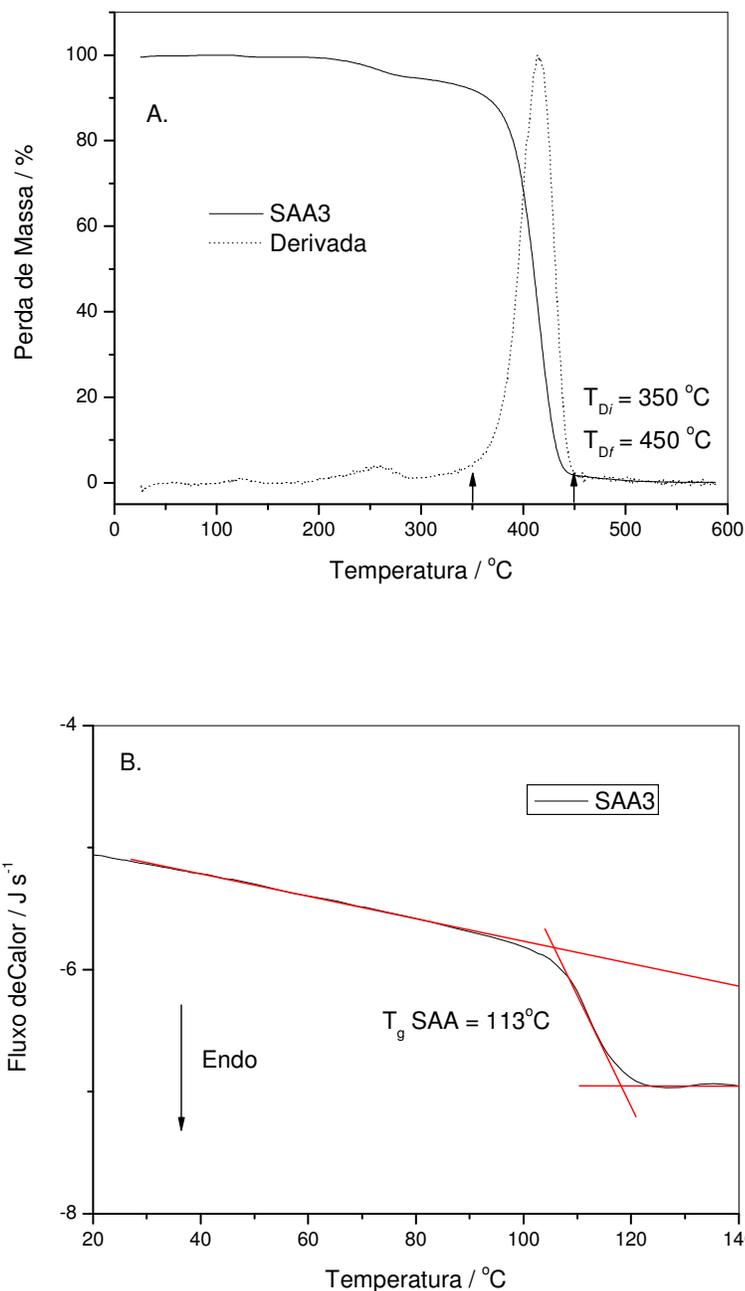


Figura 21: A) Curva termogravimétrica para a amostra do copolímero SAA: (—) perda de massa e (----) derivada em relação à temperatura das curvas termogravimétricas do SAA., B) Curva de DSC, calorimetria diferencial de varredura, para a segunda corrida do SAA.

4.2 Microscopia de Epifluorescência (EFM) e Eletrônica de Varredura (SEM)

O estudo da morfologia das blendas poliméricas em filmes foi realizado em filmes finos (200 nm) – para correlacionar com as espessuras da camada emissora de luz nos dispositivos eletroluminescentes – e em filmes espessos (70 μm).

4.2.1 Morfologia de filmes espessos (70 μm)

A Figura 22 mostra micrografias eletrônicas de varredura e de epifluorescência de fratura criogênica dos filmes espessos (70 μm) preparados por dissolução em clorofórmio. Nesta figura, observa-se a evolução da morfologia do sistema binário de MEH-PPV:SAA nas várias composições. As micrografias eletrônicas de varredura não revelam domínios em concentrações abaixo de 25 % e acima de 90 % em massa de MEH-PPV em SAA. Nestas concentrações os domínios de MEH-PPV e de SAA, respectivamente se apresentam muito pequenos por esta técnica. Portanto, embora fossem registradas todas as análises de micrografias eletrônicas de varredura, somente nas concentrações de 25 a 90 % em massa de MEH-PPV é possível observar a separação de fases na blenda polimérica.

A microscopia óptica de epifluorescência Figura 22a mostra a imagem do filme de SAA sendo formada por uma matriz homogênea azul devido à fluorescência dos grupos metacrilato de 1-pirenilmetila e na micrografia eletrônica de varredura Figura 22c observa-se uma fratura característica de poliestireno.

A micrografia óptica da blenda com 1 % em massa de MEH-PPV mostra pontos dispersos, que se apresentam como pontos azuis na micrografia de epifluorescência caracterizando a baixa miscibilidade do MEH-PPV na matriz de SAA. As estruturas visualizadas por esta técnica são restritas a poucos micrometros de diâmetro. As micrografias obtidas por SEM mostram que o tamanho desses domínios é da ordem de 50 a 150 nm.

Na blenda com 25:75 de MEH-PPV a imagem de epifluorescência mostra domínios de MEH-PPV da ordem de 800 nm a 4 μm dispersos na matriz de SAA. Esta coloração do MEH-PPV é característica da emissão entre 550 e 650 nm dos domínios deste polímero conjugado.

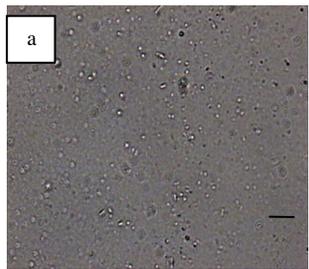
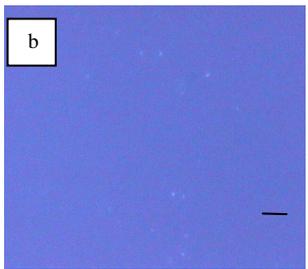
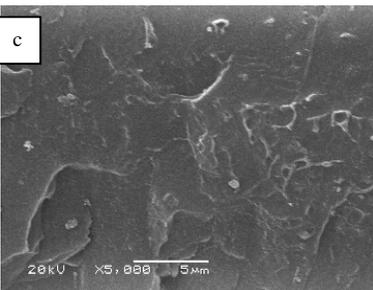
A micrografia de epifluorescência da blenda 50:50 % em massa mostra o início de uma inversão de fases (Figura 22 δ), com domínios coalescidos e interligados entre si, formando uma rede tridimensional. Excitando os filmes na região do ultravioleta ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$) observa-se pontos amarelos e laranja que indicam a absorção e emissão dos grupos metacrilato de 1-pirenilmetila (azul) do SAA junto com a emissão laranja do MEH-PPV. Dessa forma, a fonte luminosa excita diretamente tanto o MEH-PPV quanto as unidades pirenilas, já que ambos os cromóforos absorvem em $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$. Essa amostra se caracteriza por apresentar uma coloração avermelhada e núcleos de coloração amarelada vistos pelas micrografias de epifluorescência devido à emissão azul dos grupos pirenilas imersos na matriz de MEH-PPV

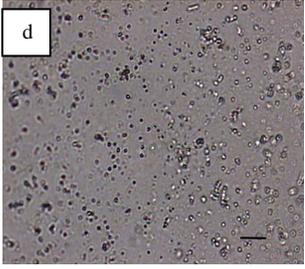
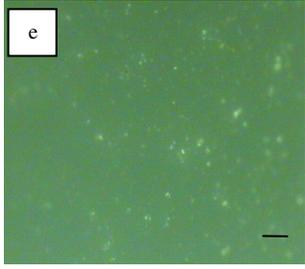
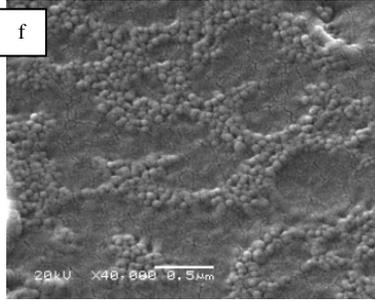
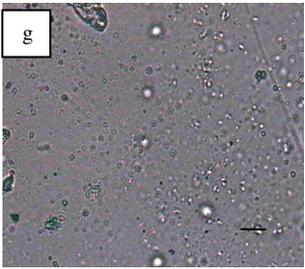
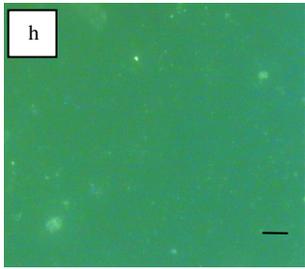
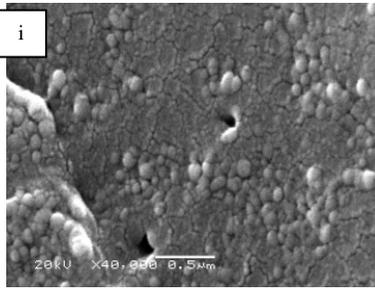
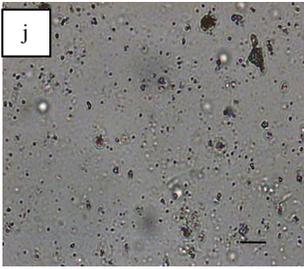
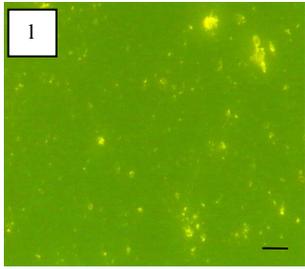
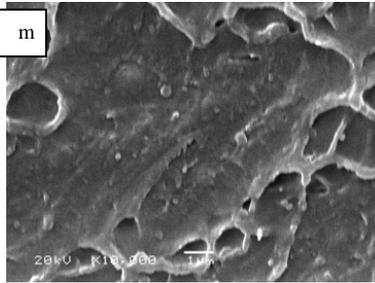
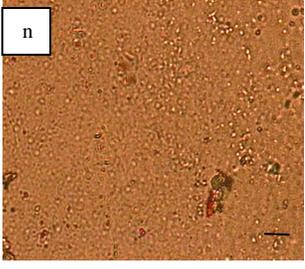
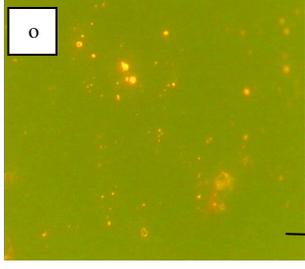
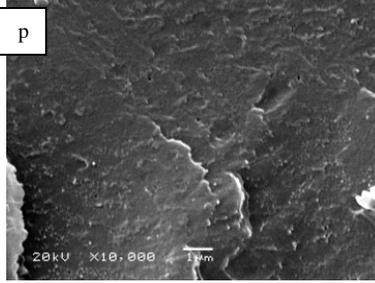
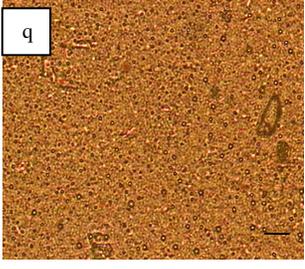
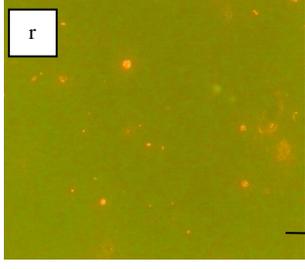
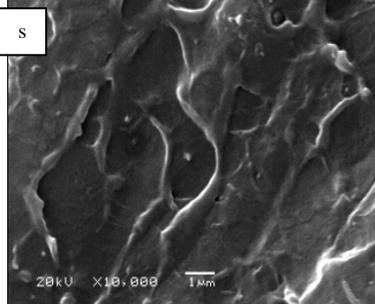
As micrografias de fratura criogênica obtidas por SEM revelam uma baixa adesão entre as fases, pois se observam vales e topos resultantes dos deslocamentos dos domínios. Estas formas possuem tamanhos da ordem de 3 a 5 μm . Nesta composição do sistema o sistema mostra uma separação de fases caracterizada por redes interligadas. As micrografias ópticas e de epifluorescência em baixa concentração (0,01 – 1,00 % em massa) não permitem aferir o tamanho dos núcleos dispersos de MEH-PPV na matriz de SAA. Somente quando a concentração atinge 25% de MEH-PPV é possível observar núcleos da ordem de 1 a 5 μm . Na concentração de inversão de fase observa-se que a fratura criogênica gerou domínios (vales e topos) ao longo da matriz polimérica. Estes domínios de fratura podem ser interpretados pela baixa miscibilidade entre os polímeros na interface, ou seja, não há um efetivo entrelaçamento entre as cadeias dos dois polímeros. Portanto a morfologia adotada é de empacotamento de cadeias para tentar minimizar a tensão superficial entre os dois polímeros.

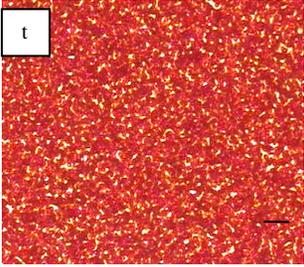
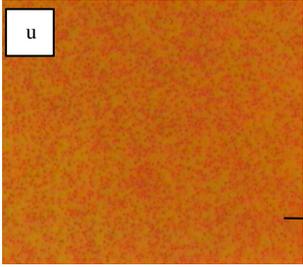
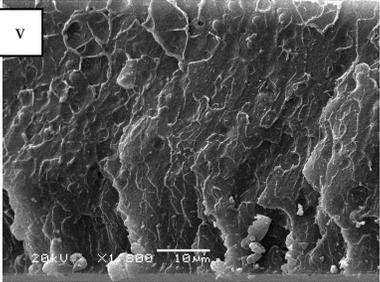
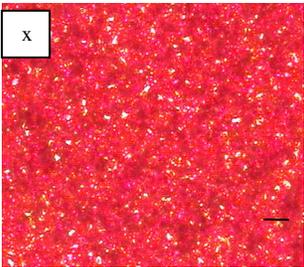
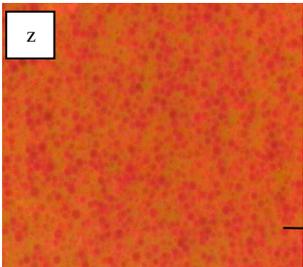
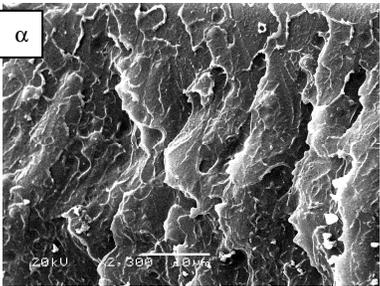
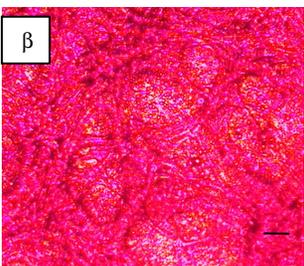
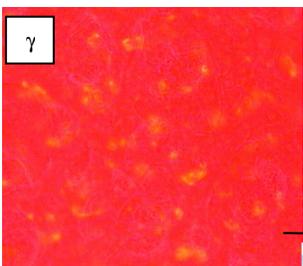
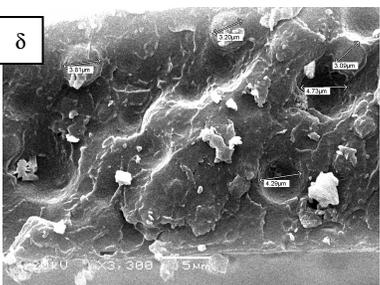
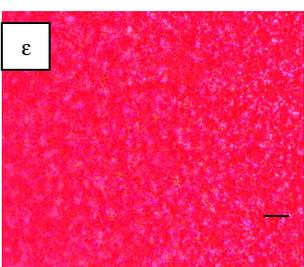
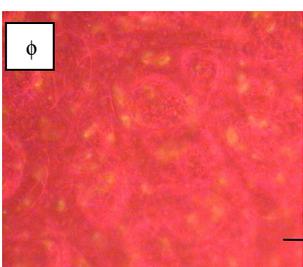
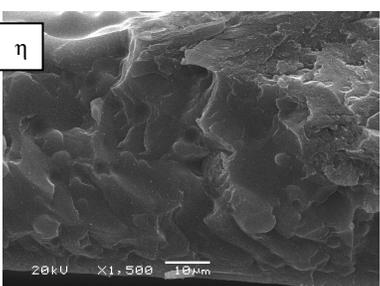
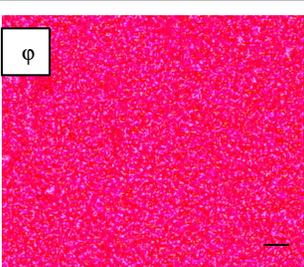
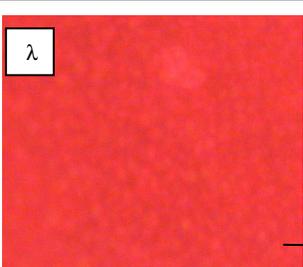
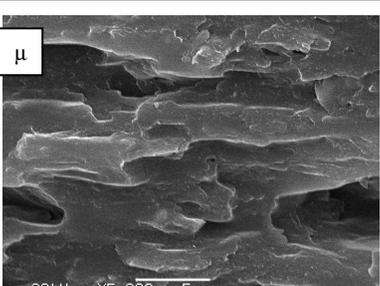
O fato de as estruturas se apresentarem em vales e topos complementares indica uma baixa interpenetração de cadeias poliméricas entre o SAA e o MEH-PPV. As linhas vermelhas indicam estruturas de topos, enquanto que as linhas azuis indicam estruturas de vales na micrografia. Os domínios nucleares são da ordem de 3 a 5 μm , apresentando também estruturas interconectadas devido à coalescência dos núcleos de mesma composição na concentração de inversão de fases, como mostra a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Jung e colaboradores ¹⁰⁹ ao prepara blendas de filmes finos de PMMA com MEH-PPV. Em seu estudo de morfologia, verificaram no sistema (PMMA:MEH-PPV) domínios de PMMA da ordem de 50 nm e inversão de fase de morfologia em 50% em massa.

Quando se aumenta a concentração da blenda para 75:25 % em massa MEH-PPV:SAA (Figura 22 η), observa-se na micrografia de epifluorescência uma completa inversão de fase, caracterizando, desta forma, domínios de SAA na matriz de MEH-PPV. A micrografia eletrônica de varredura mostra a morfologia características de lamelas do MEH-PPV.

Na blenda de 90:10 % em massa (MEH-PPV:SAA) observa-se domínios de SAA na matriz de MEH-PPV com características morfológicas lamelares presentes no MEH-PPV, como observado na micrografia do MEH-PPV puro e em sua micrografia de epifluorescência na Figura 22 τ .

	<i>Microscopia Óptica</i>	<i>Epifluorescência</i>	<i>SEM</i>
SAA			

0,01			
0,05			
0,10			
0,50			
1,00			

10:90	 <p>t</p>	 <p>u</p>	 <p>v</p> <p>20kV X1,000 10µm</p>
25:75	 <p>x</p>	 <p>z</p>	 <p>alpha</p> <p>20kV X2,000 10µm</p>
50:50	 <p>beta</p>	 <p>gamma</p>	 <p>delta</p> <p>20kV X3,000 5µm</p>
75:25	 <p>epsilon</p>	 <p>phi</p>	 <p>eta</p> <p>20kV X1,500 10µm</p>
90:10	 <p>phi</p>	 <p>lambda</p>	 <p>mu</p> <p>20kV X5,000 5µm</p>

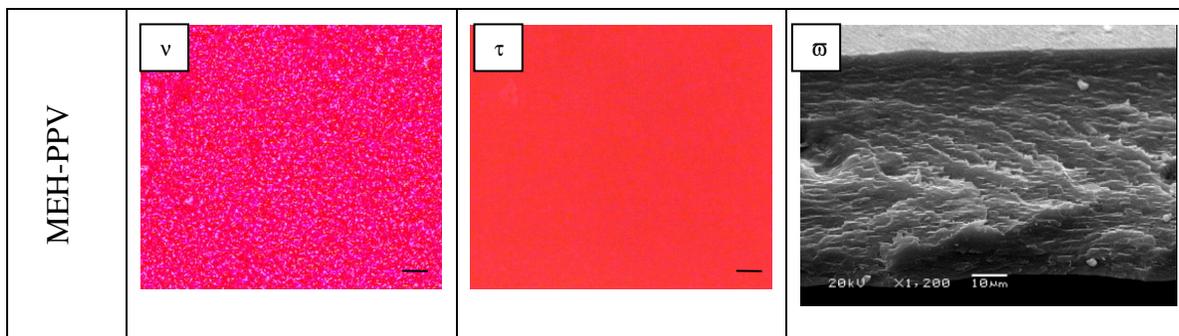


Figura 22: Micrografia óptica de epifluorescência das blendas de MEH-PPV:SAA (filmes espessos 70 μm) com várias composições em massa. O aumento é de 200x e a barra de escala é de 20 μm para a microscopia óptica e de epifluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$). O aumento das micrografias de SEM se apresenta abaixo da barra de escala.

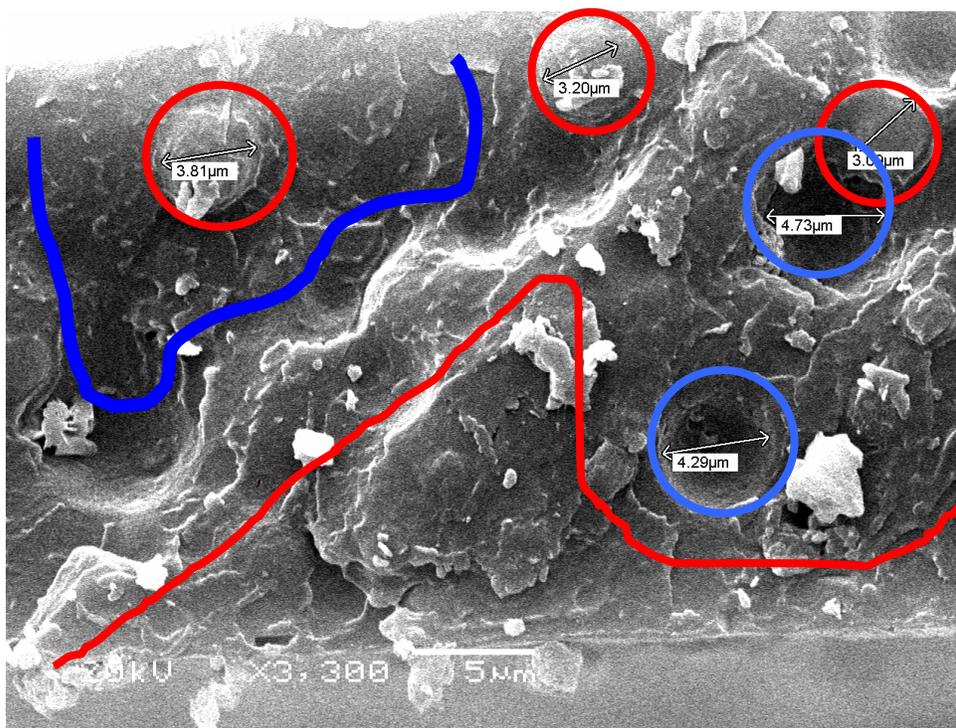


Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da blenda 50:50 % em massa de MEH-PPV em SAA mostrando os domínios na interface de separação. As linhas vermelhas indicam “topos” enquanto que as azuis indicam “vales”.

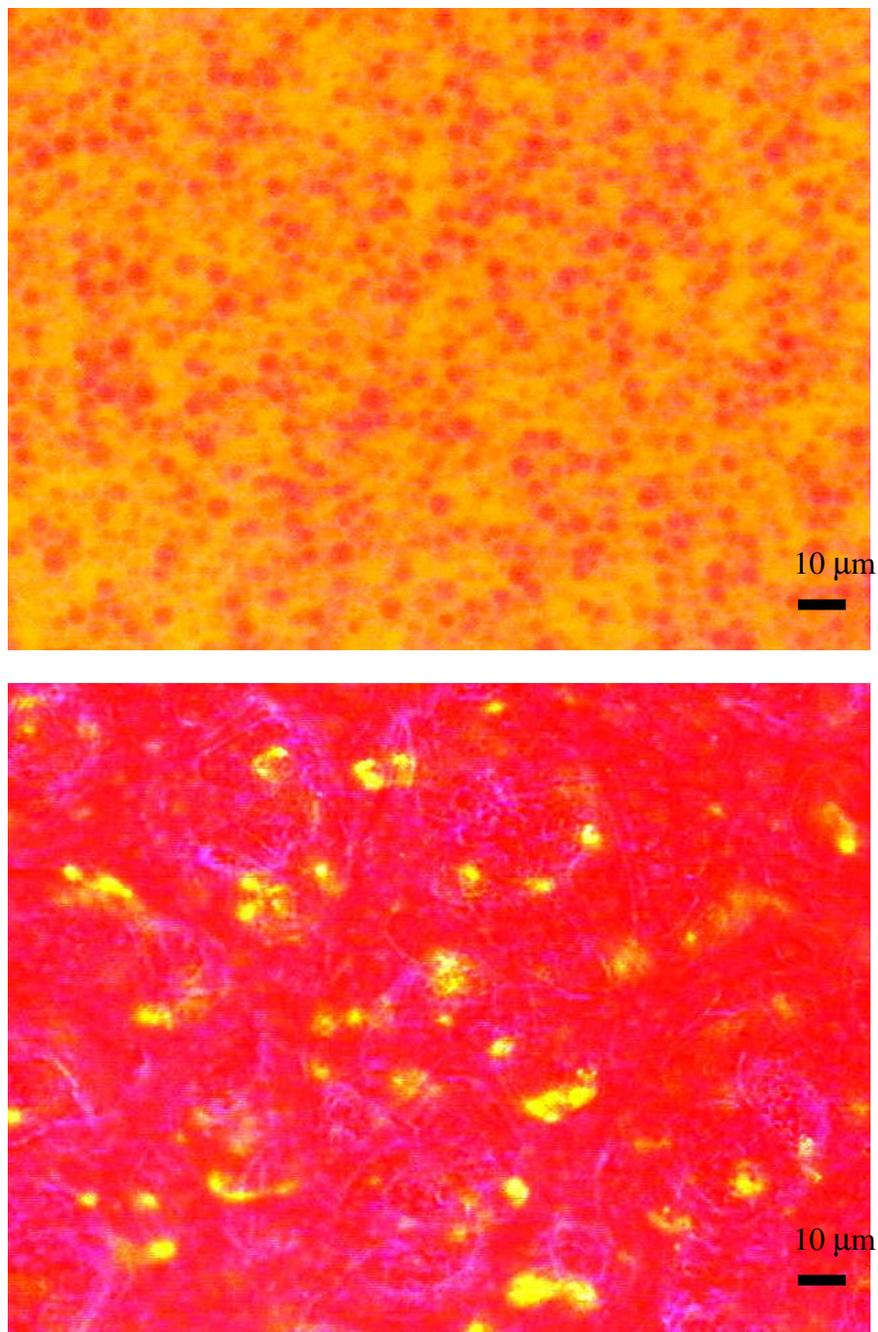


Figura 24: Micrografia de epifluorescência das blendas de 70 μm de espessura nas concentrações de 25 e 50 % em massa de MEH-PPV evidenciando as estruturas nucleares e a posterior coalescência para uma estrutura interligada.

4.2.2 *Morfologia de filmes finos (200 nm)*

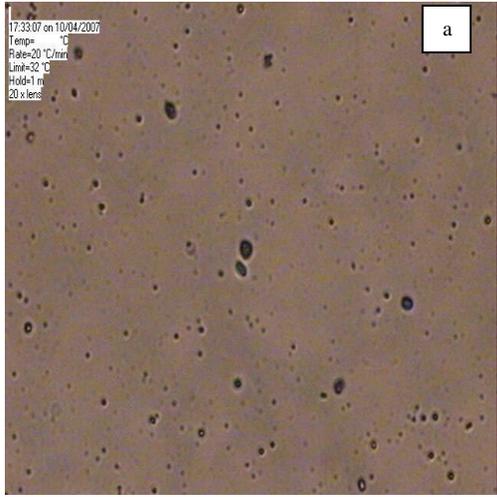
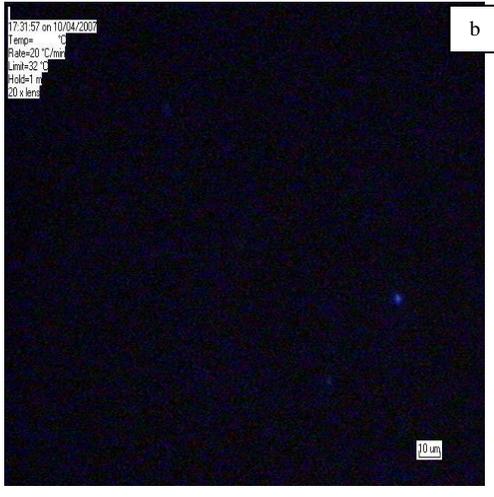
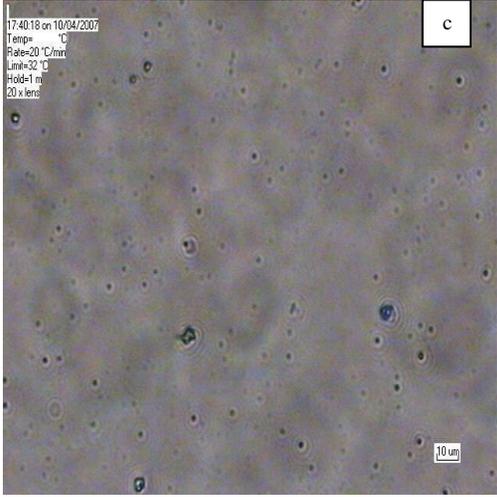
Os resultados obtidos em filmes finos de 200 nm possuem intensidade de fluorescência menor devido à sua espessura e muitas vezes não é possível observar a emissão dos grupos pirenilas à 0,06% em massa no copolímero SAA. À medida que a concentração de MEH-PPV aumenta na blenda, a micrografia de epifluorescência tende a apresentar uma coloração avermelhada referente à emissão fluorescente do polímero conjugado. (Figura 25)

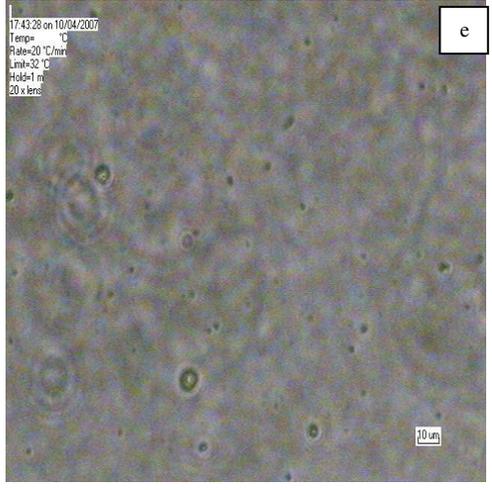
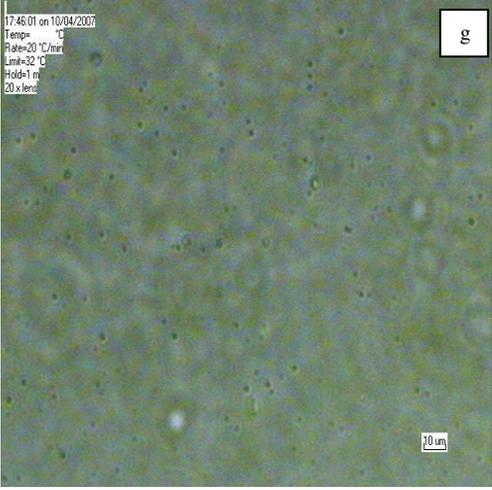
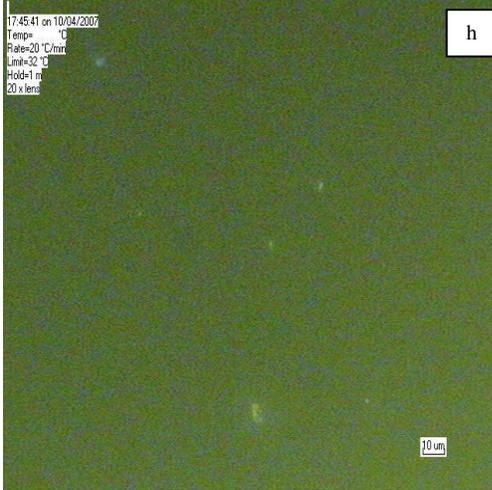
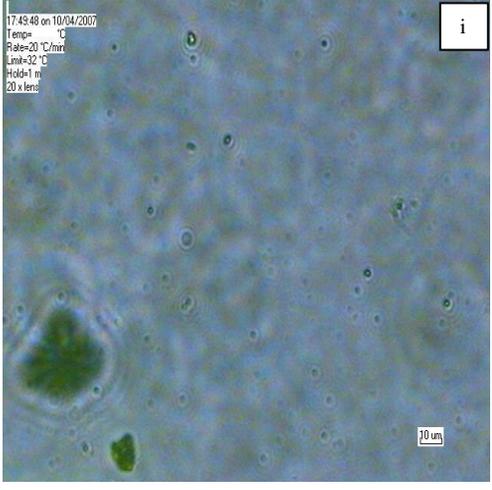
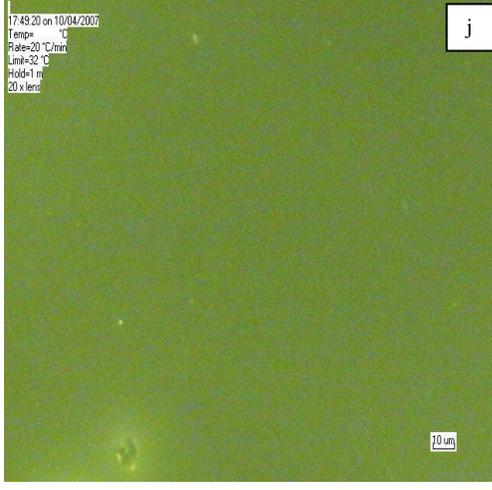
Na blenda 10:90 em massa de MEH-PPV:SAA observa-se núcleos emissores de coloração esverdeada (550 nm) referente à primeira banda de emissão do MEH-PPV. Os pontos mais intensos mostram uma densa agregação do MEH-PPV na matriz de SAA para minimizar a energia coesiva de interface e diminuir a área superficial de contato entre estes dois polímeros.

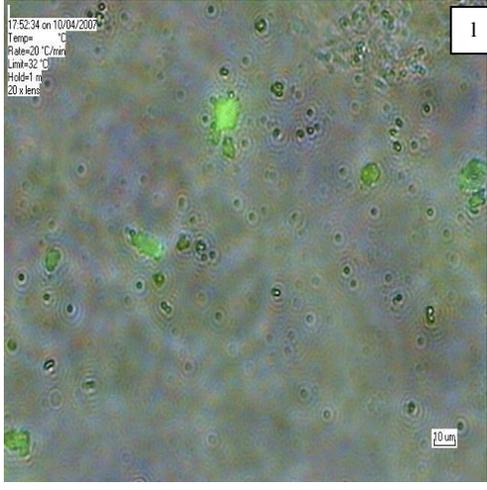
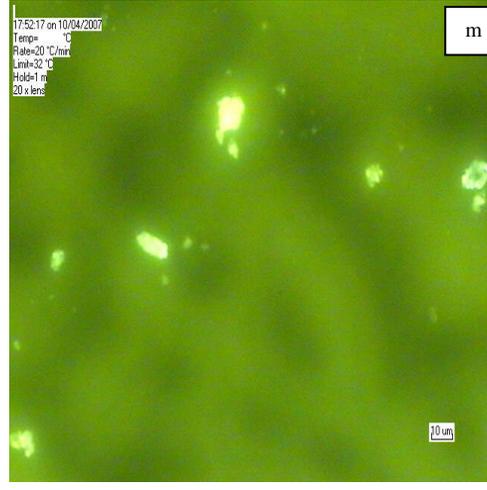
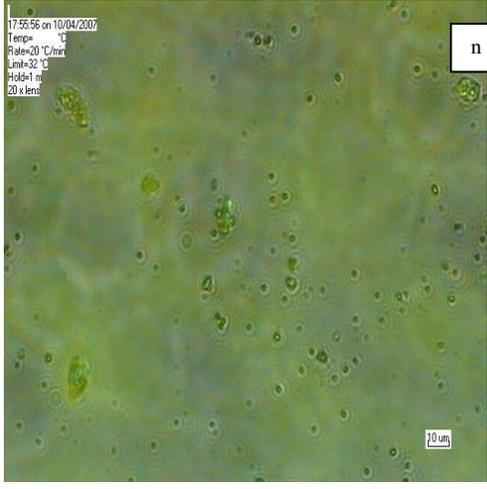
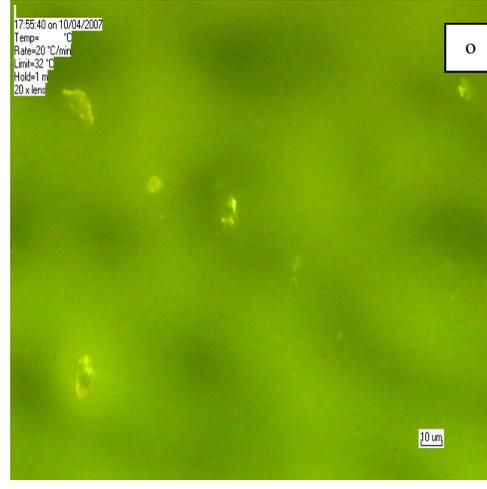
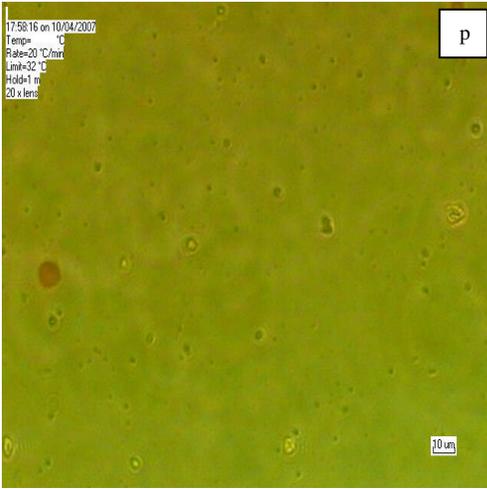
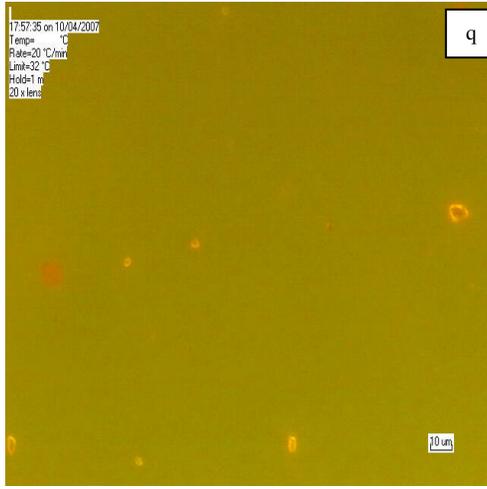
A partir da concentração de 25 % de MEH-PPV é possível observar a emissão alaranjada do MEH-PPV e pontos de denso empacotamento deste polímero. Na micrografia contendo 50 % em massa é possível notar fases distintas (Figura 25r e Figura 25s), representadas por diferentes cores, que mostram uma estrutura bi-contínua interligada (interconectada) em redes mostrando uma total inversão de fases.

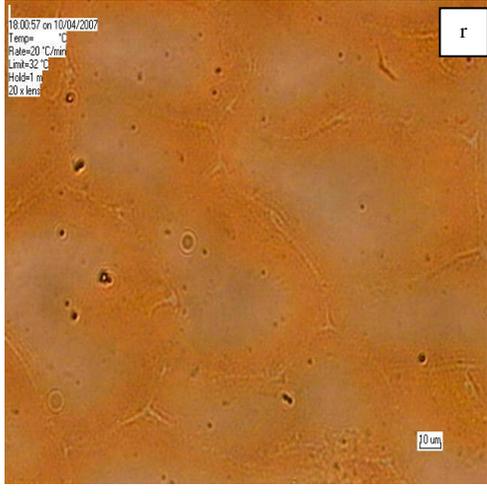
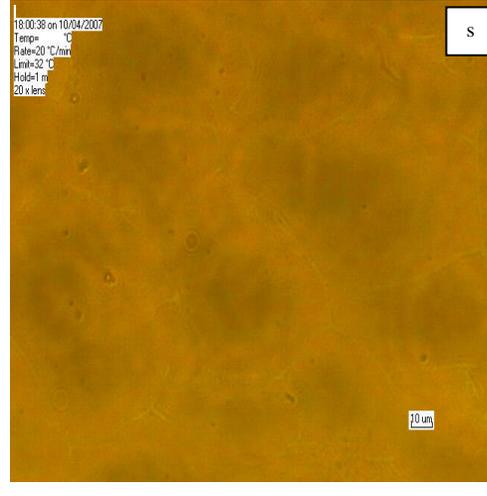
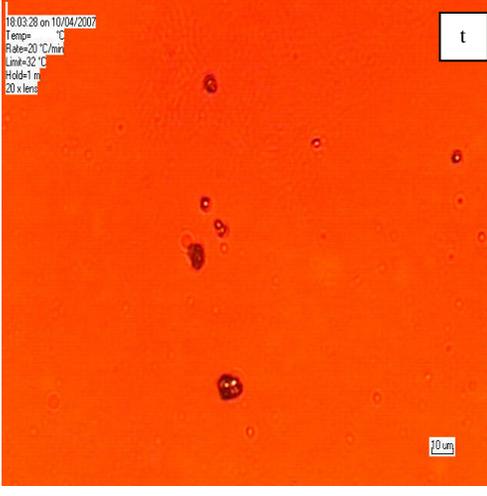
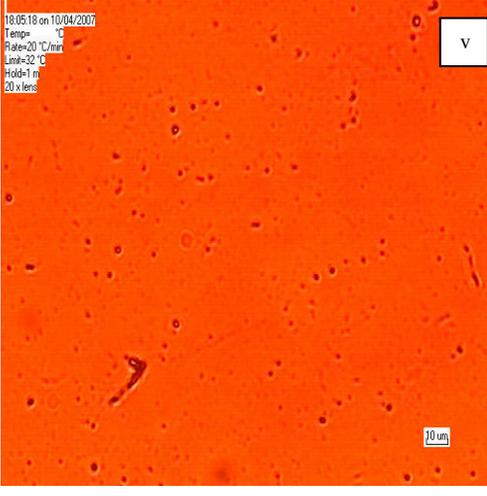
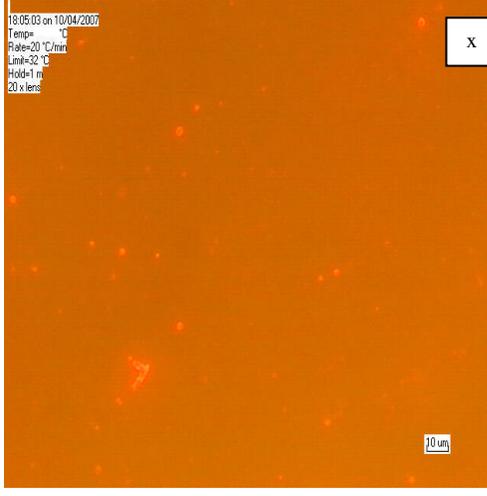
Na situação em que a concentração está acima de 75 % em massa de MEH-PPV, esta matriz apresenta pontos emissivos referentes aos domínios empacotados de SAA no sentido de minimizar a energia coesiva de interface e diminuir a área superficial de contato entre estes dois polímeros.

A Figura 25 mostra micrografias ópticas de epifluorescência das blends de MEH-PPV:SAA com várias composições em massa para os filmes finos de 200 nm.

<p>% MEH- PPV</p>	<p><i>Microscopia Óptica</i></p>	<p><i>Epifluorescência</i></p>
<p>SAA</p>	 <p>a</p>	 <p>b</p>
<p>0,01</p>	 <p>c</p>	 <p>d</p>

0,05	 <p>17:43:28 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>	 <p>17:43:07 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>
0,10	 <p>17:46:01 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>	 <p>17:45:41 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>
0,50	 <p>17:49:48 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>	 <p>17:49:20 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Lim=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p>

<p style="text-align: center;">1:00</p>	 <p style="text-align: right;">l</p>	 <p style="text-align: right;">m</p>
<p style="text-align: center;">10:90</p>	 <p style="text-align: right;">n</p>	 <p style="text-align: right;">o</p>
<p style="text-align: center;">25:75</p>	 <p style="text-align: right;">p</p>	 <p style="text-align: right;">q</p>

50:50	 <p>18:00:57 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>r</p> <p>10 um</p>	 <p>18:00:38 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>s</p> <p>10 um</p>
75:25	 <p>18:03:28 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>t</p> <p>10 um</p>	 <p>18:03:10 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>u</p> <p>10 um</p>
90:10	 <p>18:05:18 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>v</p> <p>10 um</p>	 <p>18:05:03 on 10/04/2007 Temp= °C Rate=20 °C/min Limit=32 °C Hold=1 m 20 x lens</p> <p>x</p> <p>10 um</p>

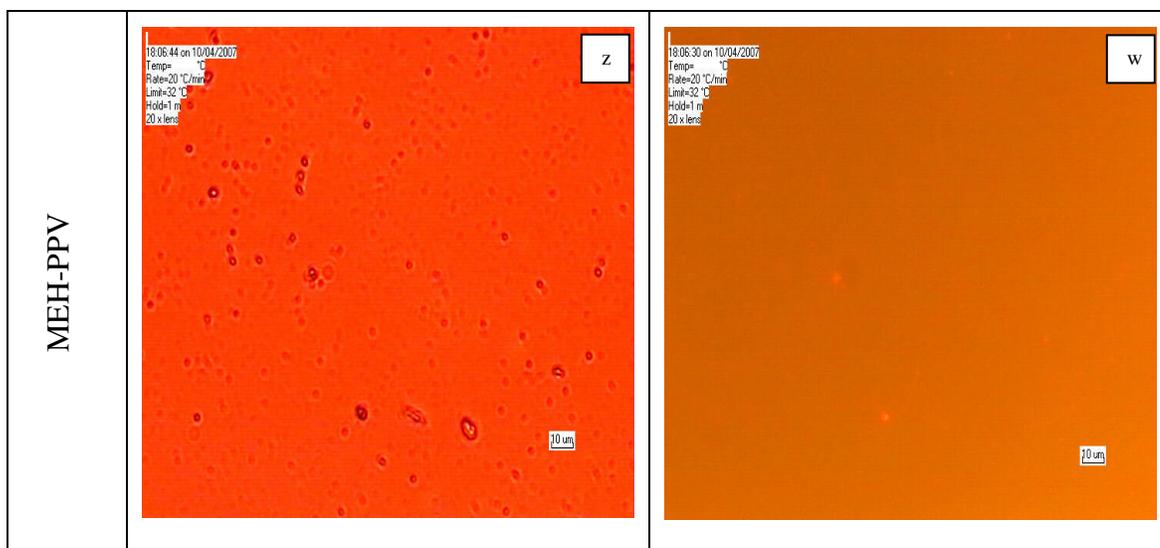


Figura 25: Micrografias ópticas de epifluorescência das blendas de filmes finos (200 nm) de MEH-PPV:SAA com várias composições em massa. O aumento é de 200x e a barra de escala é de 10 μm para a microscopia óptica e de epifluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$).

Da mesma forma que nas micrografias de filmes espessos, os filmes finos apresentaram-se formando estruturas interconectadas na concentração de inversão de fases (50 % em massa de MEH-PPV) como mostrado na Figura 24.

Comparativamente, tanto os filmes espessos (70 μm) quanto os filmes finos (200 nm) mostram inversão de fases na concentração de 50 % em massa. Nossos resultados de difusão e separação de fase corroboram com os resultados obtidos por Iyengar e colaboradores⁹³, que estudaram a evolução da morfologia de blendas de MEH-PPV com poli(metacrilato de metila), (PMMA). Eles observaram domínios com diâmetro da ordem de 300 a 900 nm em domínios e inversão de fase em 50 % em massa envolvendo uma estrutura bicontínua.⁹³

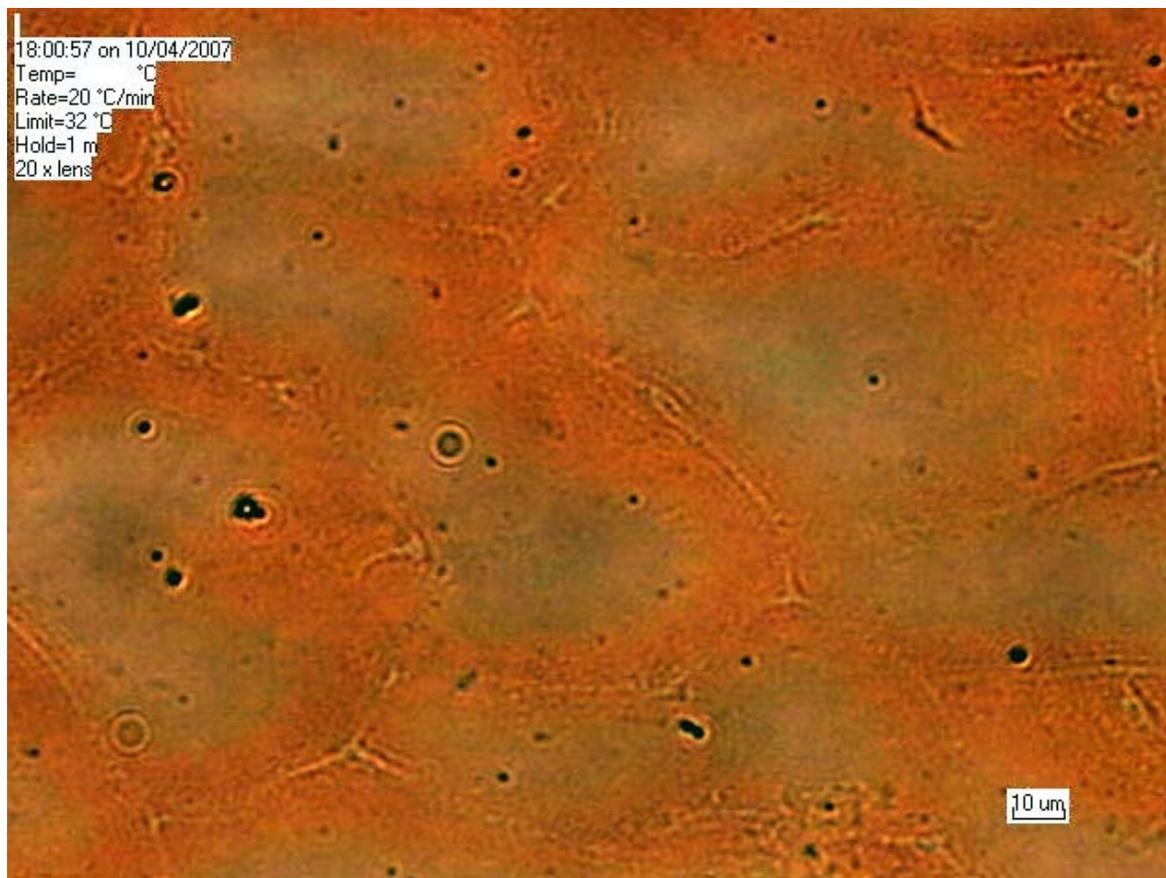


Figura 26: Micrografia de epifluorescência da blenda de 200 nm de espessura na concentração de 50 % em massa de MEH-PPV evidenciando uma estrutura interligada.

A morfologia, portanto, é muito importante em processos de eletroluminescência, pois dessa forma é possível controlar a formação de agregados moleculares que desativam de forma não-radiativa. Além disso, a utilização de blendas poliméricas permite selecionar o comprimento de onda de emissão do dispositivo eletroluminescente e ainda o controle de cores através da variação da diferença de potencial elétrico.¹¹⁰

4.3 Análise térmica e miscibilidade das blendas de MEH-PPV:SAA

Através das análises de DSC (Figura 27), verificou-se duas transições vítreas independentes da razão de concentração da blenda entre os componentes poliméricos, ou seja, uma T_g em torno de 60 ± 5 °C e outra em 113 ± 5 °C, associadas às transições do MEH-PPV e do SAA, respectivamente. A análise de DSC confirmou que o valor das temperaturas das transições vítreas não se altera com a variação da concentração de cada componente, evidenciando assim, uma imiscibilidade do sistema bifásico.

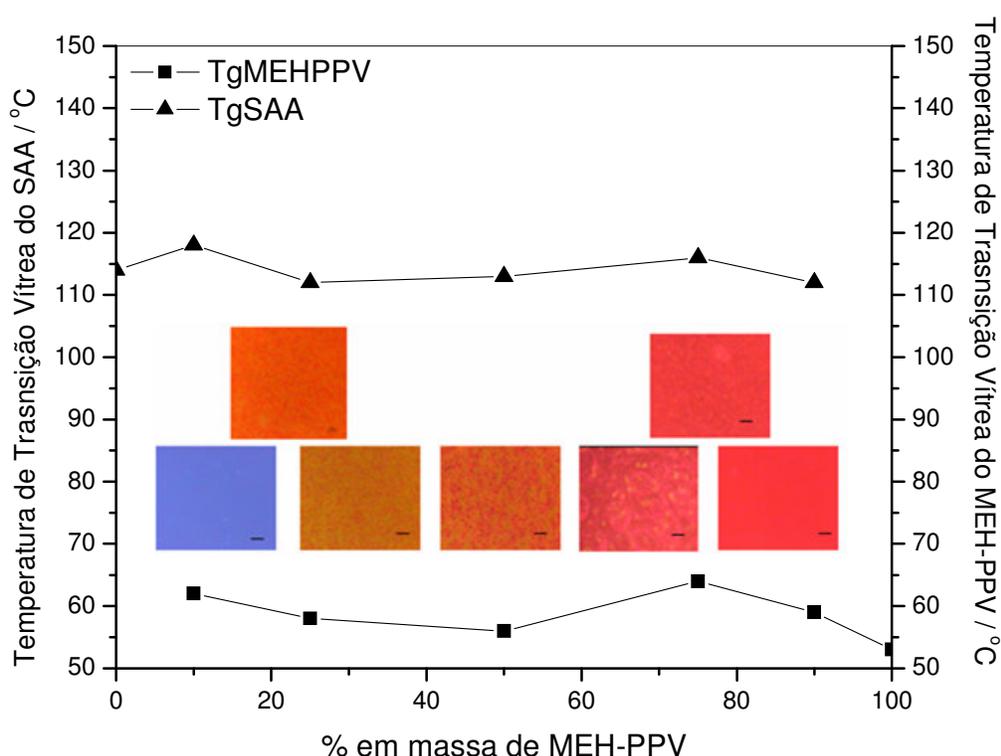


Figura 27: Temperatura de transição vítrea de acordo com a composição do material: uma em torno de 60 ± 5 °C e outra em 113 ± 5 °C referente às transições do MEH-PPV e do SAA respectivamente.

Macroscopicamente, observa-se que os polímeros são imiscíveis, ou seja, por toda a faixa de concentração notou-se a separação de fases no sistema. Neste ponto, torna-se importante avaliar os processos de miscibilidade para entender a separação de fases entre os dois polímeros.

A densidade de um polímero é um fator bastante importante no processo de mistura e solubilidade, pois ela rege a velocidade de difusão dos componentes de acordo com a diferença de densidade entre os polímeros. Consideramos a definição de densidade (razão entre a massa e o volume) adicionamos o fator de proporção relativa de cada componente (fração molar ϕ) para o cálculo do volume relativo. Dessa forma tem-se a Equação 25.

$$V_{(SAA)} = \left(\frac{m_{(S)}}{d_{(S)}} \cdot \phi_{(S)} + \frac{m_{(AA)}}{d_{(AA)}} \cdot \phi_{(AA)} \right) \quad \text{Equação 23}$$

Através desta equação foi possível estimar a razão de volume na blenda de MEH-PPV e SAA. Os valores estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Razão de volume na blenda de MEH-PPV e SAA para as concentrações utilizadas.

<i>Razão em massa</i> <i>MEH-PPV</i>	<i>Razão em massa</i> <i>SAA</i>	<i>Razão em volume</i> <i>MEH-PPV</i>	<i>Razão em volume</i> <i>SAA</i>
0,0001	0,9999	$9,88 \cdot 10^{-5}$	0,999
0,0005	0,9995	$4,94 \cdot 10^{-4}$	0,999
0,001	0,999	$9,88 \cdot 10^{-4}$	0,999
0,005	0,995	$4,94 \cdot 10^{-3}$	0,995
0,01	0,999	$9,88 \cdot 10^{-3}$	0,990
0,1	0,9	0,09	0,91
0,25	0,75	0,25	0,75
0,5	0,5	0,49	0,51

0,75	0,25	0,74	0,76
0,9	0,1	0,89	0,11
1	0	1,00	0,00

Através dos valores de densidade do SAA é de 1,047 g/cm³ e do MEH-PPV é 1,06 g/cm³ observa-se que esta relação de densidades é menor que 1,3 % , significando que este não é um fator determinante para a separação de fases da blenda polimérica.

O parâmetro de solubilidade, porém, se mostra muito importante em processos de mistura. Através dos dados da literatura ¹⁰⁴ foram obtidos os valores dos parâmetros de miscibilidade para as unidades do copolímero de SAA. Através da Equação 17 (parâmetro de solubilidade) pudemos inferir o parâmetro de solubilidade total de Hildebrandt para o SAA, como mostra a equação a seguir.

$$\delta_{(SAA)} = \delta_{(S)} \cdot \phi_{(S)} + \delta_{(AA)} \cdot \phi_{(AA)} \quad \text{Equação 24}$$

Tabela 4: Parâmetro de solubilidade do copolímero SAA a partir da contribuição das unidades monoméricas de poliestireno e poliácido acrílico.

<i>Polímero</i>	δ_D	δ_P	δ_H	δ_{Total}
Poliácido acrílico (AA)	21,5	14,9	12,3	28,9
Poliestireno (S)	21,3	5,8	4,3	22,5
SAA (97% S + 3% AA)	21,3	6,1	4,5	22,7
MEH-PPV ¹¹¹	19,1	1,5	1,0	19,2

* Ressalta-se aqui que o valor encontrado para o parâmetro de solubilidade do MEH-PPV corresponde à aproximações semi-empíricas de contribuições de grupos para polímeros não conjugados.¹¹¹

Através dos resultados obtidos na Tabela 4 observou-se que a componente do ácido acrílico pouco interfere nas propriedades de solubilidade do SAA devido à baixa concentração das unidades ácidas no copolímero, dessa forma, a característica de miscibilidade pode ser compreendida como sendo entre o poliestireno e o MEH-PPV.

A quantidade do monômero de 1-metacrilato de pirenilmetila copolimerizada junto ao SAA é considerada insignificante, ($\leq 0,06$ mol %) e dessa forma não interfere nas interações do copolímero.

A Equação 18 do modelo de interação pseudo-binária¹⁰⁵ mostra que em uma condição limite de alta massa molecular o sistema só é considerado miscível se a mistura entre eles for exotérmica, ou seja, $B < 0$. Isso requer uma forte repulsão mútua entre as unidades de ácido acrílico (*AA*) e estireno (*S*), levando a um alto valor de B_{AA-S} , o que não pode ser assumido devido à ausência de grupos repulsivos tanto no copolímero quanto com o MEH-PPV.

Esta Equação 18 possui um termo de interação específica de entalpia de mistura exotérmica entre as unidades de ácido acrílico (*AA*) e de estireno com as unidades de MEH-PPV (B_{AA-PPV} e B_{S-PPV}). Aqui assumimos que as interações específicas de atração são fracas devido à ausência de grupos opostamente carregados. A baixíssima miscibilidade que ocorre é devido à interpenetração de cadeias poliméricas entre os polímeros.¹⁰⁵

A pequena miscibilidade que ocorre é devida à interação entre as unidades estírola (*S*) e fenileno-vinileno (MEH-PPV) que faz com que os grupos aromáticos (conjugação) do estireno tenham uma maior interação com a parte conjugada do MEH-PPV através da sobreposição de nuvens eletrônicas dos orbitais π de ambos os polímeros, este fenômeno é chamado de “empilhamento π ”. Desse modo, espera-se que o valor de B_{S-PPV} apresente-se negativo ou muito pequeno, contribuindo significativamente para a diminuição do valor de $B < 0$.

Outro importante ponto a ser considerado é a interação entre o MEH-PPV e os grupos do ácido acrílico (*AA*). Esta interação não é atrativa nem repulsiva, pois o MEH-PPV não possui carga efetiva em sua cadeia polimérica, o que torna o termo B_{AA-PPV} muito pequeno em módulo. Considerando que o copolímero apresenta 3 %

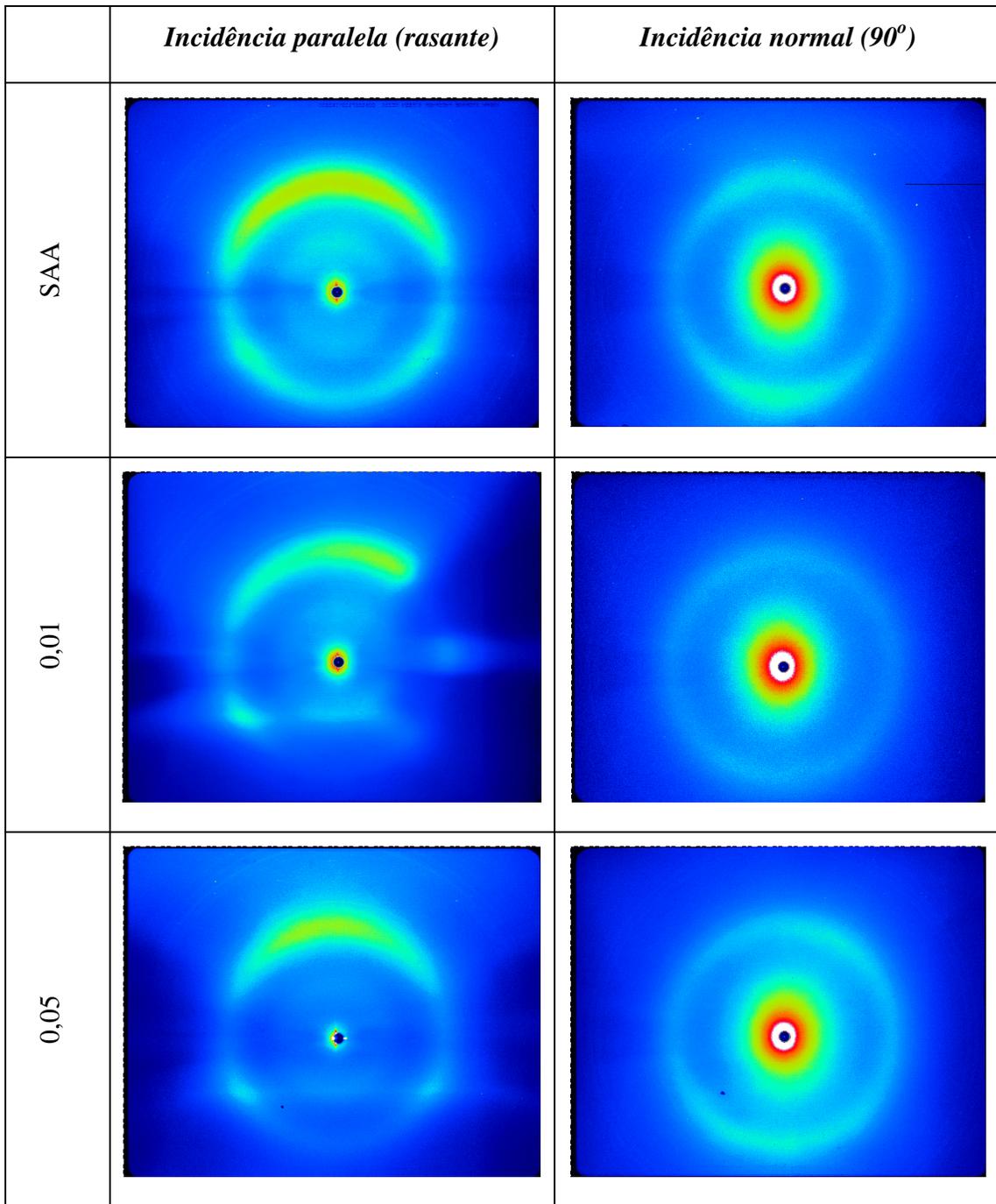
em mol de unidades de ácido acrílico, o parâmetro ϕ'_{AA} se torna pequeno (0,03) em relação ao parâmetro ϕ'_S (0,97). Dessa forma, podemos concluir que a miscibilidade do MEH-PPV com o copolímero segue as propriedades termodinâmicas da mistura entre o MEH-PPV com o poliestireno (S).

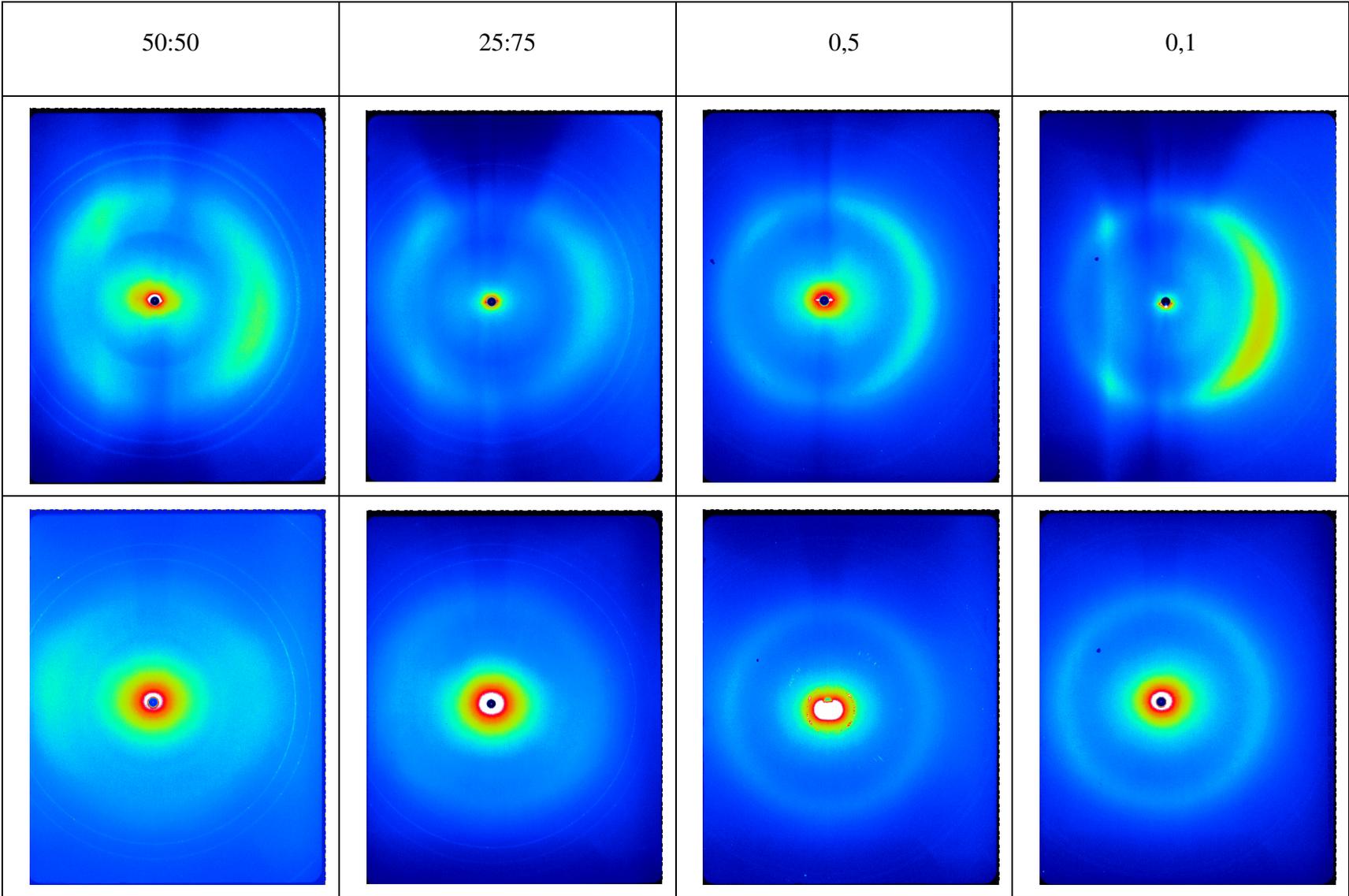
4.4 Difração de Raios X (WAXD)

O perfil dos difratogramas de WAXD obtido para o copolímero puro de SAA apresenta padrões isotrópicos de difração tanto para a orientação do filme paralela (rasante) ao feixe quanto na orientação perpendicular (normal) à superfície do filme (Figura 28).

Por outro lado, ao analisar as figuras de WAXD obtidas para o polímero condutor puro MEH-PPV observa-se regiões anisotrópicas não simétricas de difração do feixe de raios X nas orientações paralela. Na incidência normal à superfície do filme, observa-se uma figura de difração formando círculos (anéis) referentes à formação de domínios regulares e muito bem ordenados (Figura 28).

Em sistemas para os quais as concentrações de MEH-PPV foram de até 1% em massa, é possível identificar regiões de espalhamento de raios X muito semelhante às observadas na matriz isotrópica de SAA. Nas concentrações de MEH-PPV acima de 1 % observa-se a contribuição individual de cada componente da mistura de acordo com sua concentração na blenda, de forma que a figura de difração é resultado da contribuição de espalhamento inerente ao polímero multiplicado pela sua razão em massa. Isto descreve uma dependência linear entre as figuras de difração dos polímeros puros.





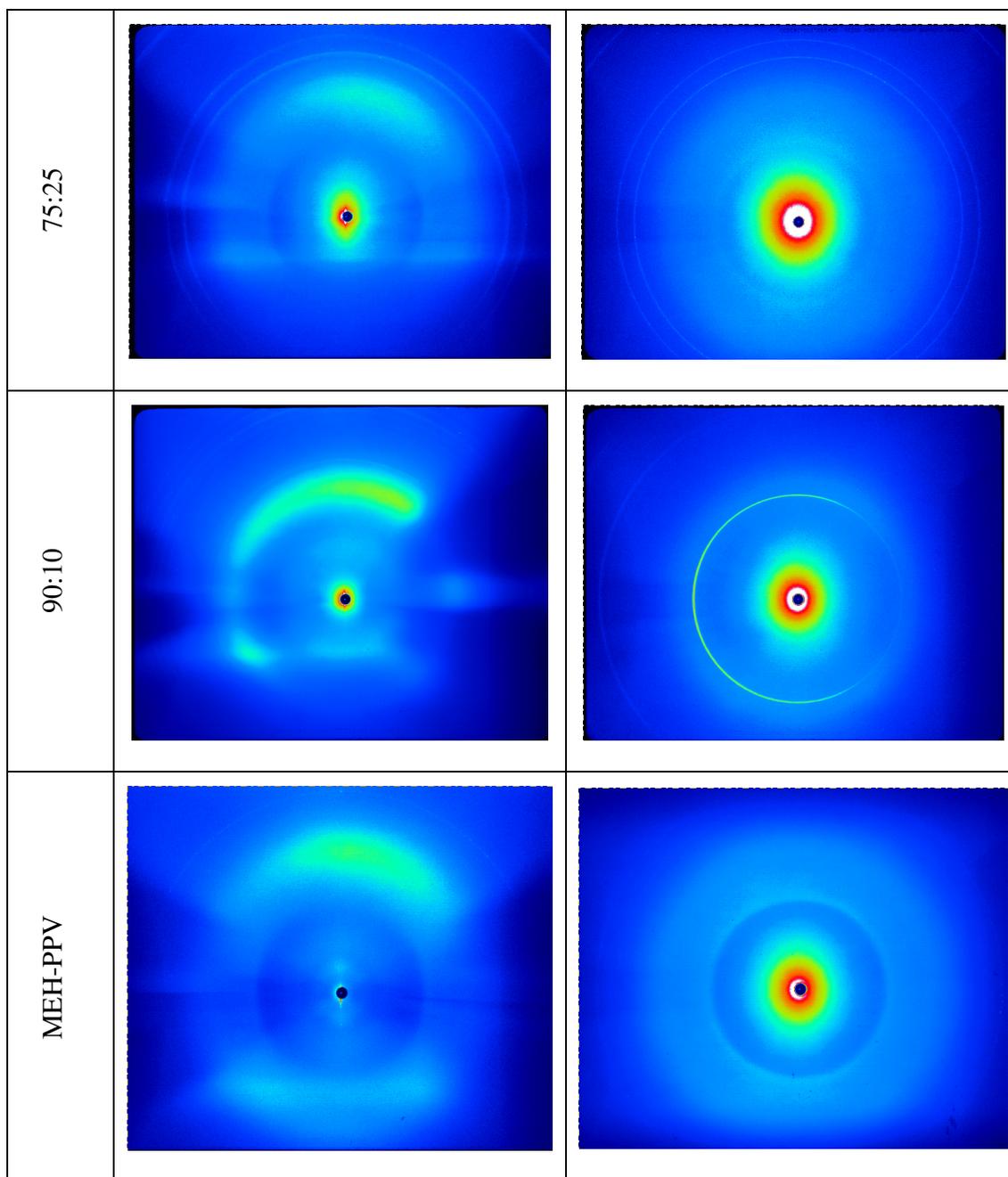


Figura 28: Difração de raios X a Altos Ângulos (WAXD) obtidos para o copolímero SAA, para o polímero condutor MEH-PPV e a evolução de concentrações das blends respectivas nas orientações rasante (paralela) ao feixe e perpendicular (normal) à superfície do filme.

Através da difração da luz e da lei de Bragg em materiais padrão, pode-se correlacionar o ângulo de espalhamento de raios X com o a distância entre os centros repetitivos atômicos. Diante das figuras de difração de raios X das amostras

digitalizamos estes perfis para o cálculo dos parâmetros celulares de arranjo: **a**, **b** e **c**. Dessa forma, tem-se o ângulo de incidência do feixe principal até 2θ na abscissa do gráfico *versus* a intensidade de difração nas duas orientações da amostra (paralela e perpendicular (normal) ao plano do filme). (Figura 29).

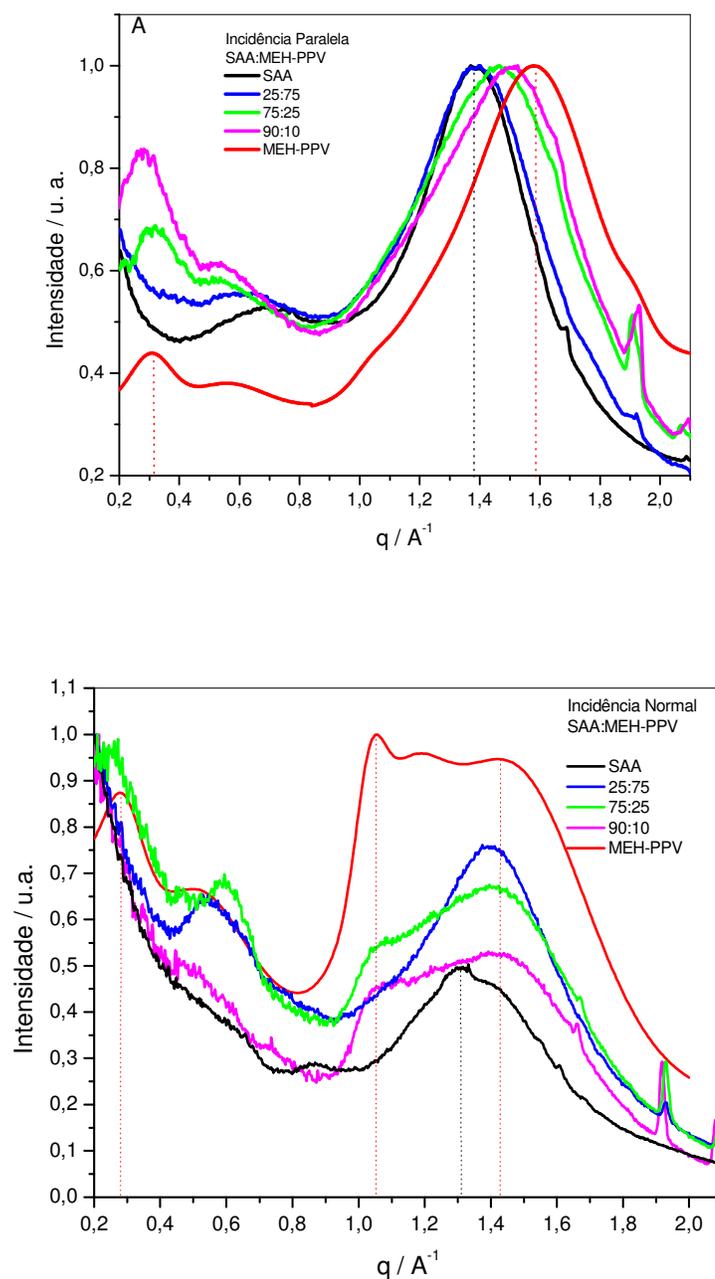


Figura 29: Difratoogramas de WAXD para cada composição de MEH-PPV obtido com o feixe de raios X incidindo A) paralelamente e B) normal à superfície do substrato polimérico.

Os picos máximos observados apresentam um alargamento pronunciado devido a um grau de desordem nas fases do SAA e do MEH-PPV e, principalmente, devido à existência de domínios supramoleculares de dimensões nanométricas. Os dados sugerem que as unidades fenilas estão empilhadas paralelas umas às outras e paralelas ao plano do substrato do filme com parâmetros descritos na Tabela 5.

A estrutura de orientação do MEH-PPV é descrita na literatura por Chen e colaboradores¹¹² como ortorrômbica, no qual os vértices são ocupados pelos centros repetitivos (unidades monoméricas) do MEH-PPV. Na figura de difração do MEH-PPV puro foram identificados os índices de Müller que correspondem aos planos de difração descritos pela lei de Bragg pelos planos de interferência (010, 020, 001 e 200) da estrutura ortorrômbica. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos na literatura^{113, 114} que descrevem a agregação molecular do MEH-PPV através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de fluorescência. Esta agregação é caracterizada pela atração entre as nuvens eletrônicas π de cada dois cromóforos de MEH-PPV a uma distancia de aproximadamente 3,5 Å.

A partir dos valores dos ângulos de difração e utilizando a equação de Bragg, pode-se inferir os “parâmetros de célula” do MEH-PPV pela equação que é expressa por:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen} \theta} \quad \text{Equação 25}$$

Os gráficos da Figura 29 mostram uma maior largura do “halo” de difração referente ao domínio supramolecular da cadeia empacotada de MEH-PPV. Os valores de difração encontrados são $Q = 1,01 \text{ \AA}^{-1}$ e $1,48 \text{ \AA}^{-1}$, correspondendo a espaçamentos da ordem de 6,3 e 4,3 Å, respectivamente. O valor de $0,26 \text{ \AA}^{-1}$ corresponde a um espaçamento de 24 Å, originando uma cela cristalina ortorrômbica (Figura 30) com os parâmetros $a = 7,1 \text{ \AA}$, $b = 16,1 \text{ \AA}$ e $c = 6,5 \text{ \AA}$.¹¹⁵

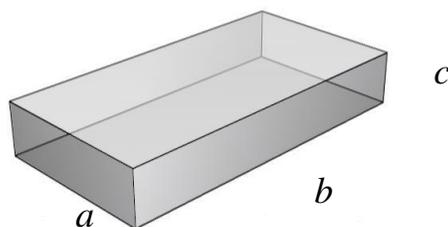


Figura 30: Ilustração de cela ortorrômbica para com os parâmetros $a \times b \times c$.

Os resultados de WAXD indicam que o filme possui uma preferência de se orientar paralelamente à superfície do substrato (Figura 31). Este fenômeno ocorre em filmes de MEH-PPV tratados termicamente as altas temperaturas.⁷¹

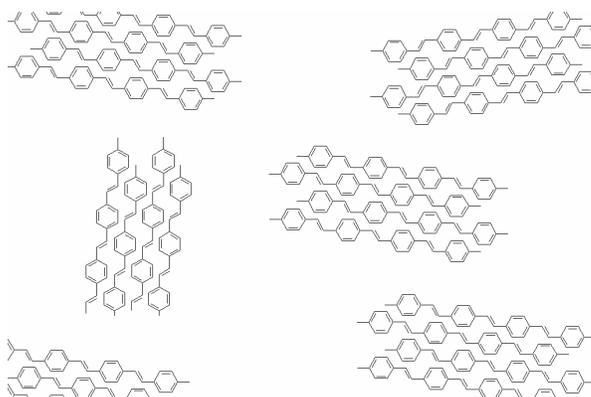


Figura 31: Modelo de vista superior de um arranjo de cadeias poliméricas de MEH-PPV orientados sobre a superfície de um substrato. As cadeias tendem a se orientar paralelamente à superfície.¹¹⁵

Através das figuras de difração de raios X nas diferentes orientações (paralela e perpendicular) é possível afirmar que o filme de MEH-PPV apresenta uma orientação bem definida ao longo do eixo de orientação da cadeia conjugada que é paralelo ao substrato de deposição, pois este polímero se caracteriza por formar lamelas empilhadas de agregados moleculares por interação com a nuvem de elétrons π , que segundo Conwell e colaboradores¹¹⁶, a forma de empilhamento se dá entre as unidades vinileno de uma cadeia polimérica principal com a parte fenileno de uma outra cadeia polimérica distantes $a = 3,4 \text{ \AA}$ uma da outra. As Figura 32 e Figura 33

mostram a orientação de empilhamento das cadeias poliméricas de MEH-PPV e a distância relativa entre elas.

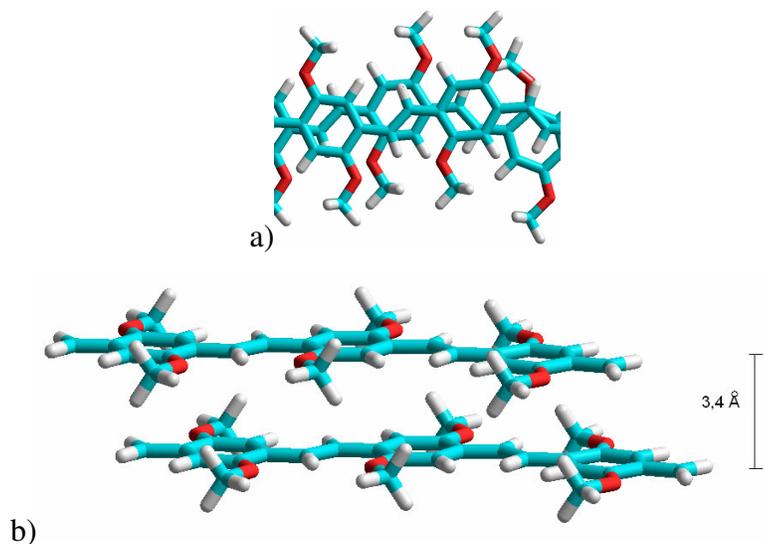


Figura 32: Modelo para a agregação do MEH-PPV a) ângulo superior e b) ângulo lateral. Foram retirados os grupos laterais para facilitar a visualização das cadeias principais.

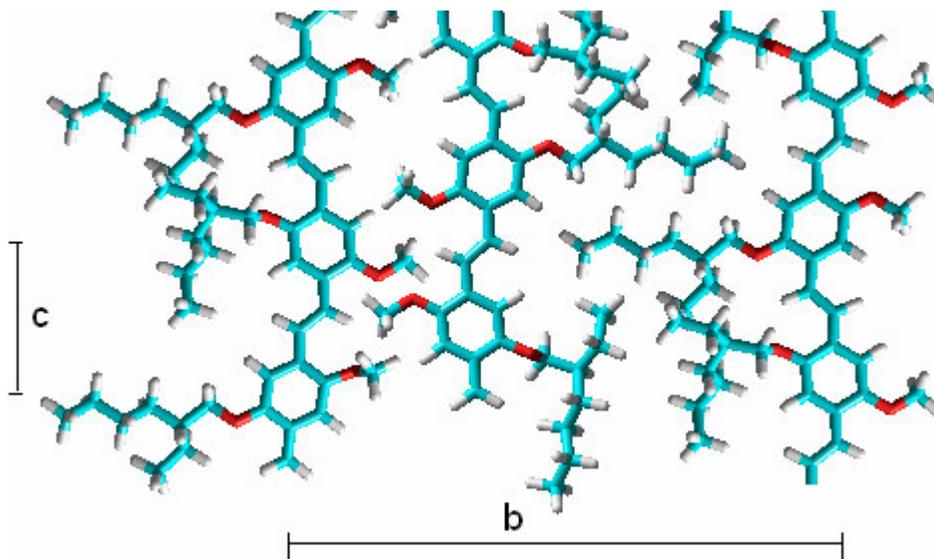


Figura 33: Parâmetros da cela de orientação ortorrômbica do MEH-PPV.

É importante notar na Figura 33 que o MEH-PPV descrito para este modelo teórico se trata de um arranjo isotático, ou seja, os grupos *metoxilas* se encontram em um único lado da cadeia principal. Estes grupos possuem interação preferencial com os grupos *metoxilas* de outra cadeia polimérica, enquanto que o grupamento *2'-etil-5-hexiloxila* possui interações do tipo van der Waals e dipolo induzido que interagem com outros grupos *2'-etil-5-hexiloxila* de outra cadeia polimérica.

Yang ¹¹⁵ e colaboradores sugeriram a presença de ordem cristalina com os parâmetros $a = 7,1 \text{ \AA}$, $b = 16,1 \text{ \AA}$ e $c = 6,5 \text{ \AA}$ ao longo de 50 a 70 \AA possuindo entre 20 a 40% de cristalinidade. O modelo supramolecular descrito por Yang ¹¹⁵ faz referência ao valor de a como sendo composto por duas celas cristalinas ortorrômbicas, $a = 7,1 \text{ \AA}$, $b = 16,1 \text{ \AA}$, e $c = 6,5 \text{ \AA}$, enquanto que no modelo proposto por Chen ⁷¹ o espaçamento intercadeias é maior, (24 vs 16 \AA) (4,3 vs 3,55 \AA) e a bicamada 11 \AA (aproximadamente 2 x 6,5 \AA no modelo de Yang). O pico centrado em 0,26 \AA^{-1} está sobrepondo com o pico em $0,36 \pm 0,035 \text{ \AA}^{-1}$, que corresponde ao espaçamento de $17,5 \pm 1,5 \text{ \AA}$. Dessa forma, no padrão de WAXD podem ser considerados presentes os dois tipos de empacotamento de bicamada (24,2 vs 17,5 \AA).

Tem sido aceito na literatura que os filmes preparados por “*spin-coating*”, “*spin-cast*” ou “*drop-casting*”, preparados a partir de soluções de THF e clorofórmio, são amorfos, porém o arranjo polimérico mostra uma orientação supramolecular com empilhamento de cadeias muito bem orientadas através das figuras de halos de difração. ¹¹⁷

O processo de recozimento dos filmes poliméricos eletrônicos aumenta a eficiência de recombinação radiativa e facilita o transporte de cargas ao longo dos sítios conjugados. ^{118, 119} Por este motivo, estudamos a influência do solvente e a importância do recozimento sobre os parâmetros supramoleculares do MEH-PPV. Na Tabela 5 mostramos a diferença de empacotamento molecular quando se utiliza diferentes solventes (clorofórmio e tolueno) para o preparo dos filmes de MEH-PPV e quando se efetua o recozimento dos mesmos. A Tabela 5 mostra que os valores experimentais são comparados aos reportados na literatura. ^{112, 115}

Tabela 5: Influência do processo de recozimento e do solvente utilizado sobre os parâmetros supramoleculares do MEH-PPV (desvio padrão = $\pm 0,1 \text{ \AA}$).

Posição do Pico $q / \text{\AA}^{-1}$	Índice	“Parâmetro de Cella”	Yang ¹¹⁵ / (\AA)	Jeng ¹¹² / (\AA)	Tolueno (\AA)	Tolueno recozido (\AA)	Clorofórmio (\AA)	Clorofórmio recozido (\AA)
0,33	(010)	b	16,1	17,5	19,2	19,8	21,4	21,8
1,24	(001)	c	6,5	6,3	6,2	6,1	6,1	6,1
1,61	(200)	a	7,1	8,5	8,7	8,2	8,6	8,7

Os valores da posição do pico foram obtidos através das intensidades no espectro de espalhamento a altos ângulos (WAXD) do MEH-PPV puro. Nota-se que há mecanismos distintos de empacotamento e de resposta ao recozimento quando se utiliza clorofórmio e tolueno para preparar os filmes: quando se utiliza o tolueno como solvente, os parâmetros de cela ortorrômbica resultam em um volume ($a \times b \times c$) da ordem de 1035 \AA^3 antes do recozimento e de 990 \AA^3 após o tratamento térmico. Por outro lado, utilizando o clorofórmio como solvente para preparar o filme de MEH-PPV, obtém-se os valores de célula ortorrômbica da ordem de 1122 \AA^3 , enquanto o volume da célula após o recozimento está em torno de 1156 \AA^3 . As respostas ao efeito do recozimento estão dentro do desvio experimental não podemos afirmar que este efeito seja significativo.

Através das intensidades distintas entre o feixe orientado perpendicularmente e o paralelamente à superfície do filme em $Q = 0,26 \text{ \AA}^{-1}$ existe uma diferença de intensidade da luz espalhada e que pode ser quantificada como uma medida de anisotropia relativa ao filme. Esta preferência de orientação é atribuída às cadeias alquilas orientadas para a interface líquido-ar na tentativa de reduzir a tensão superficial devido à natureza anfífila do MEH-PPV e da imiscibilidade entre as cadeias conjugadas e os grupos alquilas covalentemente ligados a ela.

A análise das figuras de difração das blendas mostrou um efeito aditivo das componentes individuais do SAA e do MEH-PPV. Quanto maior for a concentração

de um dos componentes, mais semelhante será com o polímero puro o padrão de difração da blenda. Nota-se que por serem polímeros de baixíssima solubilidade entre si, a orientação preferencial do MEH-PPV não induz à orientação do SAA que continua isotrópico. Na blenda de 50:50 em massa observa-se um padrão de difração com características do MEH-PPV e do SAA de contribuição igual.

4.5 Espalhamento de Raios X (SAXS)

Uma outra técnica empregada para o estudo de interface entre o SAA e o MEH-PPV foi o SAXS. Esta técnica se baseia em estudar a intensidade do feixe incidente que se espalha ao atravessar a amostra em um ângulo menor que 5 ° em relação ao feixe original. Geralmente, a intensidade do feixe é graficada em valores logarítmicos que é ajustada através de uma função matemática. Esta curva descreve o comportamento de cada sistema, intrínseco a cada composição e material.

A intensidade de espalhamento é proporcional ao número de elementos espalhadores no volume irradiado $N_p(I/q)$ que pode ser aplicado à lei de Bragg.¹²⁰ A lei de espalhamento em regime de baixo ângulo apresenta duas características principais que são observadas em um gráfico de \log da intensidade (I) versus \log de (q): um padrão típico de espalhamento mostra o decaimento da intensidade seguindo uma lei de potências; a curva mostra um comportamento que foge da equação exponencial, formando um “ombro” que reflete o tamanho preferencial das unidades espalhadoras descritas por $r = 1/q$.¹¹⁵ Num gráfico $\log I(q)$ vs. $\log(q)$, nota-se uma região na qual a intensidade segue uma lei de potências:

$$I_{(q)} \propto \frac{1}{q^\alpha} \quad \text{Equação 26}$$

Considerando uma superfície rígida e lisa como uma esfera, esta superfície pode ser decomposta em elementos de espalhamentos esféricos que separam a

interface partícula/matriz. O número destas esferas é proporcional à área superficial e ao tamanho da partícula espalhadora. A correlação entre o número e a área do elemento espalhador I/q^2 com a intensidade de espalhamento é chamada de lei de Porod.¹²⁰

Para uma superfície fractal lisa (euclidiana), a área é descrita é $S(r) = r^2$ ($r = 1/q$), e para uma superfície rugosa que apresenta volume diferenciais, $S(r) = r^{D_s}$ onde D_s é a dimensão da superfície fractal que varia de 2 a 3. Considerando a lei de escalas de Porod, a intensidade de espalhamento é proporcional a q^{D_s-6} . No modelo de espalhamento de raios X a baixos ângulos, podemos ajustar a curva através de equações exponenciais que retratam o comportamento de interface entre o SAA e o MEH-PPV. A equação é dada por:

$$I_{(Q)} \propto q^{-\alpha} \quad \text{Equação 27}$$

onde $\alpha = 6 - D_s$ com dimensões fractais D_s entre 2 e 3.⁷¹

Para que uma estrutura tenha comportamento fractal (entre liso e rugosa) é necessário que o valor de D_s esteja entre 2 e 3. A equação de Porod⁷¹ diz que $\alpha = 6 - D_s$, sendo $|\alpha| = 3$ as superfícies podem ser caracterizadas como superfícies rugosas.

Os resultados graficados do espalhamento de raios X a baixos ângulos podem ser quantificados através da lei de Guinier:

$$I(q) \propto \exp\left(\frac{1}{3}\right) R_g \left(\frac{2}{q^2}\right) \quad \text{Equação 28}$$

onde R_g é o raio de giro das partículas (ou domínios) espalhadoras.

A Figura 34 mostra as curvas obtidas experimentalmente para o espalhamento de raios X a baixos ângulos. Através de cálculos de ajustes por mínimos quadrados,

realizados pelo software Microcal Origin 7.5, foi possível representar a curva de espalhamento que descrevesse a função exponencial com o menor valor de resíduo experimental. O valor obtido é proporcional ao raio de giro (em solução) ou ao tamanho das partículas espalhadoras (estado sólido). A ausência da região que contém a contribuição ao espalhamento de partículas ou heterogeneidades impede o cálculo do tamanho efetivo dos domínios espalhadores.

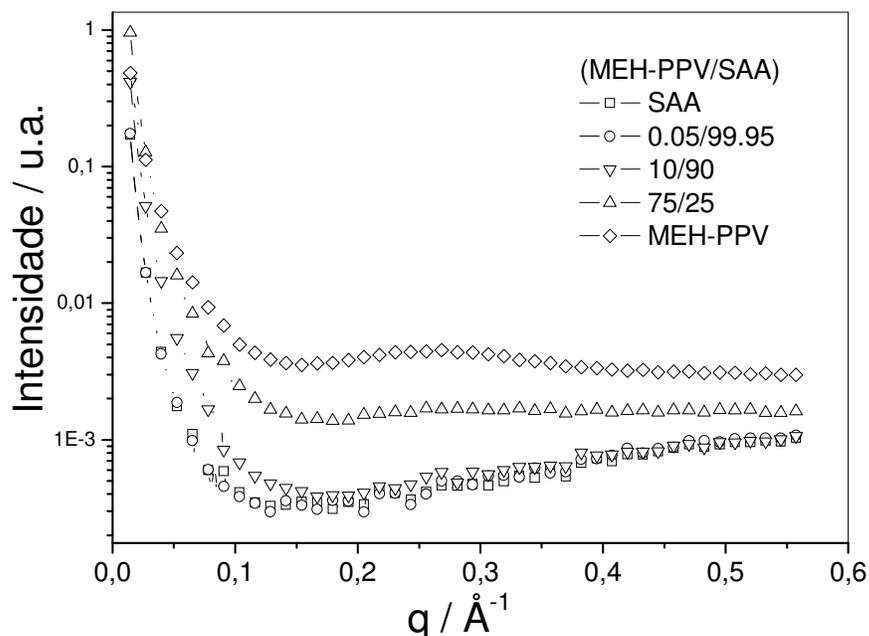


Figura 34: Curvas de SAXS para várias composições e para os filmes poliméricos preparados a partir de soluções de clorofórmio secadas em placas de Petri e empilhados para uma atingir uma maior espessura para uma melhor relação sinal/ruído.

As curvas de espalhamento não contêm informações suficientes para uma análise de forma e arranjo destes domínios, mostrando somente a contribuição do espalhamento para valores de $q < 0,1$. Fisicamente, estes resultados fornecem informações acerca do comportamento na interface entre o MEH-PPV e o SAA. Os

resultados apresentados pelo espalhamento de raios X a baixos ângulos revelam a presença de domínios com dimensões maiores que 50 nm.

Através dos resultados de morfologia fractal obtidos por SAXS e da morfologia de orientação planar de WAXD do MEH-PPV, podemos supor que a orientação dos agregados envolve a formação de grupos geometricamente arranjados, que em nosso caso não foi possível distinguir a geometria (esférica, cilíndrica, elipsoidal). O trabalho de Jeng e colaboradores¹¹² descreve a formação de cilindros, enquanto que Heeger e colaboradores¹¹⁵ descrevem a estrutura planar suportada na cela ortorrômbica e Chen e colaboradores reportam uma estrutura interligada através de cadeias poliméricas agregadas e não-agregadas¹²¹. Acreditamos que estes dois arranjos estejam presentes no MEH-PPV, ou seja, grupos orientados paralelamente à superfície e com arranjos supramoleculares bem definidos, como mostram nossos resultados de WAXD, além de interfaces nas blendas poliméricas com SAA evidenciando uma estrutura fractal dentro de cada domínio micrométrico.

As curvas de SAXS para as composições de MEH-PPV:SAA em 100:0, 75:25, 10:90 % em massa estão representadas na Figura 35. Para essas blendas foi descontada a contribuição do SAA numa tentativa de identificar os detalhes estruturais dos domínios de MEH-PPV na blenda. O expoente “ α ” varia seu valor de -2,3 a -3,2, evidenciando assim, uma mudança na morfologia de interface para cada composição: polímero condutor puro (coeficiente exponencial = -2,3), indicando uma superfície lisa entre domínios supramoleculares e a matriz desordenada, enquanto que para as blendas em diferentes composições o coeficiente exponencial = -3,2, indicando que há uma rugosidade da interface MEH-PPV/SAA. Esta rugosidade é dividida à interpenetração de cadeias poliméricas que conferem uma baixíssima miscibilidade entre os dois polímeros.

A Figura 36 mostra o espalhamento de raios X a baixos ângulos do polímero condutor MEH-PPV e o coeficiente exponencial calculado matematicamente para descrever este comportamento ($\alpha = -2,3$). Quando se aumenta a concentração de SAA na blenda passando para 25% deste polímero e 75% de polímero condutor, observa-se um ajuste à curva experimental que possui um menor coeficiente

exponencial (maior em módulo, $\alpha = - 3,2$). Isto significa que os domínios responsáveis pelo espalhamento de luz diferem dos domínios que constituem o MEH-PPV puro, principalmente no que diz respeito á interface MEH-PPV/SAA. O espalhamento das blendas foi subtraído do espalhamento do polímero SAA (tido como referência) para evidenciar os efeitos relativos à morfologia de mistura.

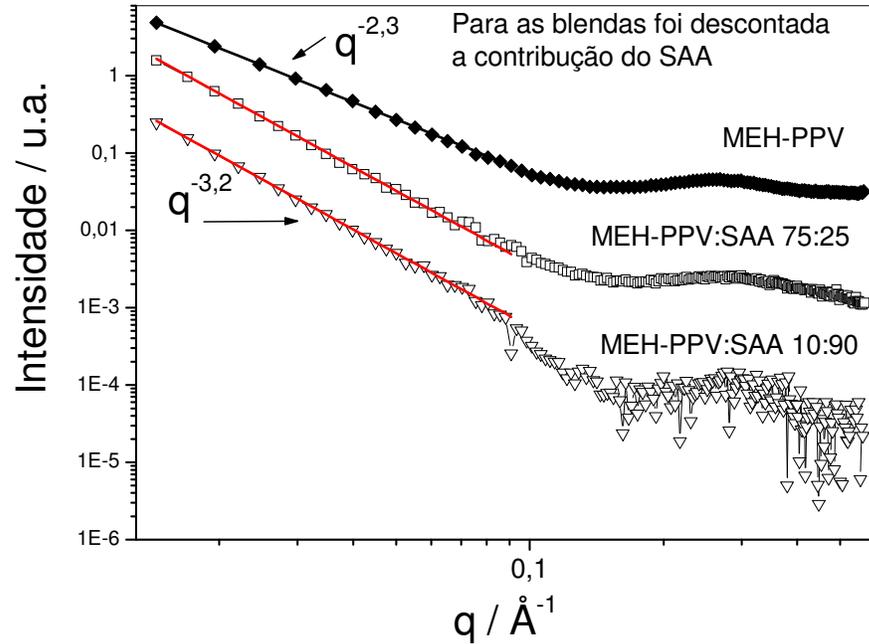


Figura 35: Gráfico log-log das blendas MEH-PPV-SAA evidenciando uma mudança na morfologia de domínios para cada composição.

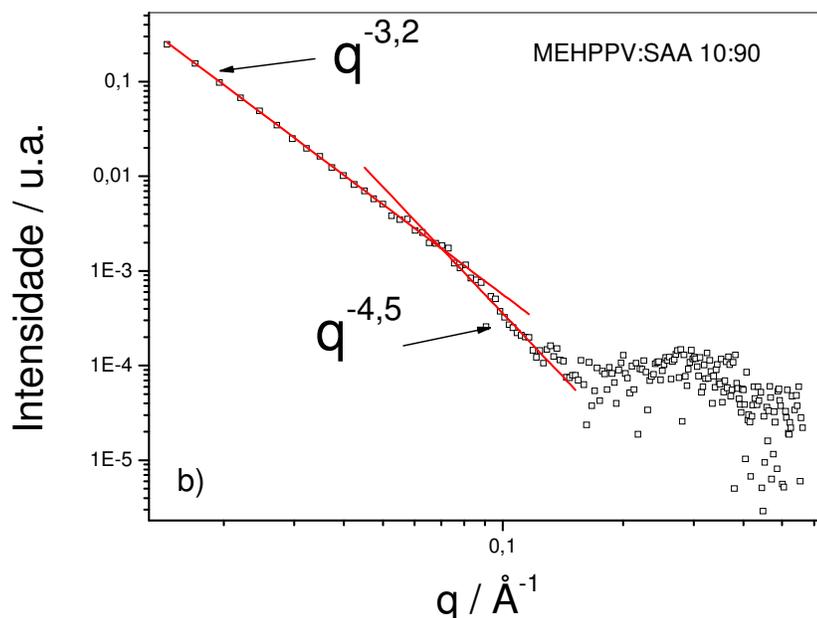


Figura 36: Gráfico log-log da blenda de MEH-PPV-SAA 10:90, mostrando dois regimes no comportamento exponencial.

A morfologia de interface dos domínios das blendas de MEH-PPV/SAA não varia com a concentração de MEH-PPV na matriz de SAA, pois os resultados de SAXS revelam um decaimento exponencial monotônico constantes, com $\alpha = -3,2$ para os resultados das blendas de 10 a 75 % em massa de MEH-PPV. Este valor é diferente do valor encontrado no polímero conjugado puro, pois neste caso, o MEH-PPV apresenta um arranjo de interface intrínseco de domínios supramoleculares de MEH-PPV dentro da própria matriz de MEH-PPV.

Através do parâmetro α retirado da lei de potências, seguimos o formalismo para a interface do sistema quando $D_s = 2$ para superfície homogênea (euclidiana) e quando $D_s = 3$ em sistemas extremamente rugosos. Obtivemos $|\alpha| = 2,3$ para o filme puro de MEH-PPV ($D_s = 3,7$), assim, as superfícies apresentam baixa rugosidade o que pode ser interpretado como uma interpenetração das cadeias dos sítios ordenados (supramolecular) na matriz de MEH-PPV segundo trabalho relatado por Chen e colaboradores⁷¹. A lei de potências para as blendas de MEH-PPV e SAA mostram um

valor de $|\alpha| = -3,2$, correspondendo a $D_S = 2,8$ o que mostra que a intensidade de espalhamento de raios X das blendas é determinada por superfícies de natureza fractal de rugosidade maior que apresentada pelo polímero de MEH-PPV e que pode ser caracterizada como interpenetração das cadeias poliméricas.

O mesmo coeficiente exponencial ($\alpha = -3,2$) é obtido quando a concentração de SAA é de 90% e de MEH-PPV na blenda é de 10% revelando interfaces com características fractais ($D_S = 1,5$). Ainda neste sistema, observa-se um regime onde mais de uma interface está presente, pois o ajuste experimental do expoente alcança $\alpha = -4,5$, revelando também interfaces com características não-fractal ($D_S = 1,5$). Em particular, observa-se que na Figura 36 a blenda 10:90 (MEH-PPV:SAA) apresenta duas regiões de ajuste que marcam um intercruzamento sugerindo a existência de ao menos duas morfologias distintas neste sistema polimérico.

Neste caso os valores exponenciais podem descrever a interface dos domínios no sistema binário. Na Figura 36 a blenda MEH-PPV:SAA (10:90) indica que os domínios do sistema binário apresentam ao menos duas interfaces distintas, ou seja, duas morfologias de interface com rugosidade distintas.

4.6 Fotoluminescência

A fotoluminescência dos polímeros SAA, MEH-PPV e de suas blendas revelou importantes aspectos no que se refere a agregação das cadeias poliméricas. O espectro de fluorescência do MEH-PPV foi obtido aumentando-se a concentração desde solução diluída ($4,5 \times 10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$) até filme finos. Para a maior eficiência do sinal de fluorescência do MEH-PPV procedeu-se a excitação em 4200 nm. A concentração do polímero em solução é um importante fator nas propriedades espectrais do MEH-PPV (Figura 37).

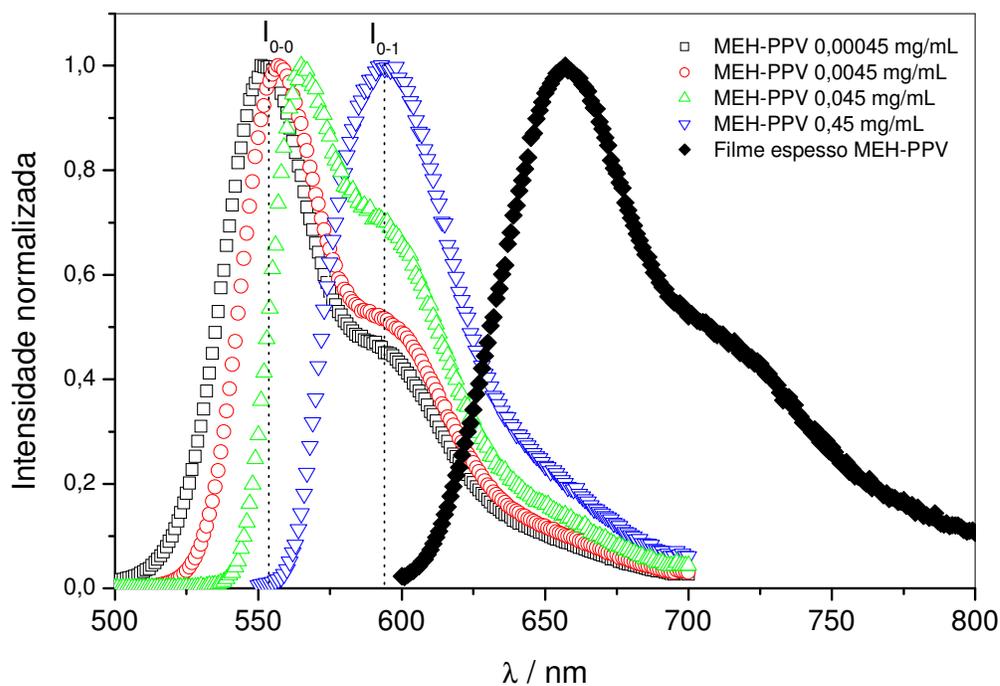


Figura 37: Espectro de fluorescência do MEH-PPV em concentrações de ($4,5 \times 10^{-4}$ a $0,45 \text{ mg mL}^{-1}$) em clorofórmio.

O espectro de fluorescência se desloca para o vermelho através do efeito de filtro interno quando se aumenta a concentração de em solução de $4,5 \times 10^{-4} \text{ mg mL}^{-1}$ para $4,5 \times 10^{-3} \text{ mg mL}^{-1}$. Já para as soluções mais concentradas e em filme fino, o efeito predominante é o de agregação, resultante das interações intercadeias (Figura 37). Este fato mostra que a primeira banda de emissão dos agregados formados emite na mesma região da banda vibrônica I_{0-1} do cromóforo isolado (594 nm). A diferença na intensidade relativa da banda I_{0-1} indica formação de espécies agregadas.

O valor mais alto observado para a largura à meia altura do espectro (Figura 37) revela uma maior distribuição de conformações possíveis do polímero em solução concentrada. Este tipo de comportamento tem sido explicado na literatura através do modelo de tensões geradas por grupos laterais que permitem um maior número de

conformações diferentes que emitem, o que significa uma distribuição mais larga de comprimento de conjugação.

Utilizamos o modelo gaussiano do software Microcal Origin versão 7.7 para realizar a deconvolução dos espectros de fluorescência em três bandas vibrônicas, atribuídas à progressão vibrônica das bandas 0-0, 0-1 e 0-2. As bandas deconvoluídas apresentam máximos em três comprimentos de onda: 556 nm, 594 nm 610 nm, para a solução em clorofórmio.¹¹¹ No caso do MEH-PPV, existem três níveis vibrônicos, porém somente dois são significativos: a banda relativa à transição 0-0 e a relativa à transição 0-1. Existe, portanto, uma função de onda que descreve o porquê da intensidade da banda 0-0 ser maior que a intensidade da banda 0-1. Nesta função de onda considera-se diferentes contribuições vibrônicas do princípio de Franck-Condon para cada transição. Essa relação entre as intensidades mostra a analogia entre as probabilidades de transição entre os níveis vibrônicos e a probabilidade de criação do fônon com a transição eletrônica.⁵³

É muito comum utilizar em espectroscopia de fluorescência a cubeta triangular com o objetivo de diminuir o efeito de filtro interno, auto-absorção e re-emissão. Dessa forma, o espectro que se mostra deslocado para a região do vermelho (Figura 38).

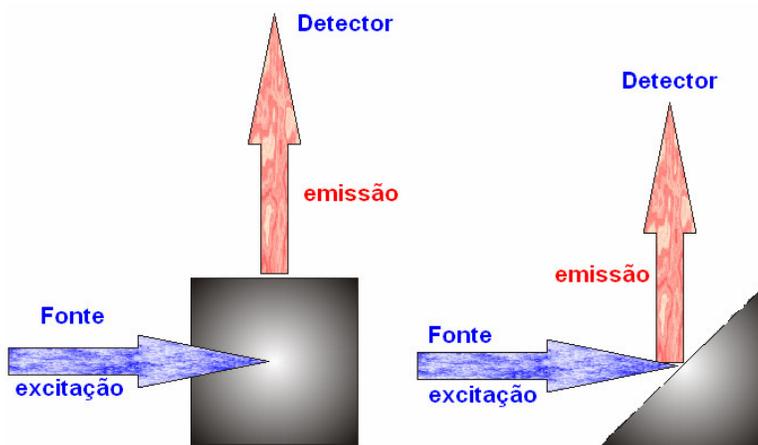


Figura 38: Ilustração de uma cubeta quadrada (esq.) e triangular (dir.) utilizada para excitação de superfície. A região mais clara da cubeta é excitada diretamente.

A Figura 39 mostra o espectro de fluorescência do MEH-PPV em soluções de clorofórmio a diferentes concentrações em cubeta triangular. Observa-se que, mesmo utilizando a excitação superficial (cubeta triangular) em soluções concentradas, o pico máximo do espectro de emissão do MEH-PPV se encontra deslocado 6 nm da posição do pico máximo do espectro em solução mais diluída, mostrando os efeitos intrínsecos à agregação e à formação de excímeros intercadeia em um bom solvente (solução de clorofórmio). Observa-se também que à medida que a concentração aumenta, o perfil espectral caracterizado por um “ombro” em 600 nm também aumenta de intensidade, configurando um incremento de agregação do sistema com a supressão de intensidade do pico principal em 565 nm. (Figura 39).

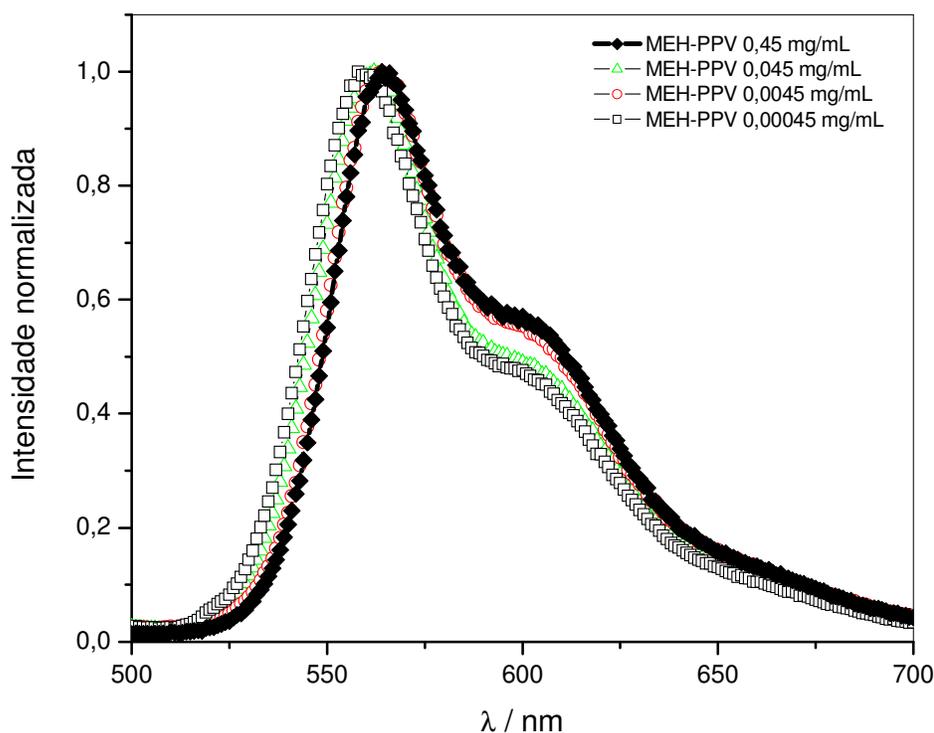


Figura 39: Espectro de fluorescência do MEH-PPV em soluções de clorofórmio a diferentes concentrações em cubeta triangular (λ_{exc} : 490 nm)

O copolímero SAA foi estudado por espectroscopia de fluorescência fotoestacionária através da fotoemissão do grupo metacrilato de 1-pirenilmetila. A

fluorescência das unidades pirenilas aparece entre 370 e 450 nm quando excitada no máximo de absorção ($\lambda_{exc} = 348$ nm) e é composta por quatro bandas vibrônicas: duas de maior intensidade, centradas em 376 e 396 nm e duas bandas de menor intensidade e mais largas que aparecem entre 386-392 nm e 412-420 nm. A Figura 40 mostra o espectro de emissão do copolímero SAA no estado sólido com adições seqüenciais de MEH-PPV como agente supressor de fluorescência das unidades pirenilas. A fluorescência das unidades pirenilas é sensível à polaridade, manifestada através da razão de intensidades entre a terceira e a primeira banda de emissão I_3/I_1 (I_1 em $\lambda_{em} = 376$ nm e I_3 $\lambda_{em} = 388$ nm).

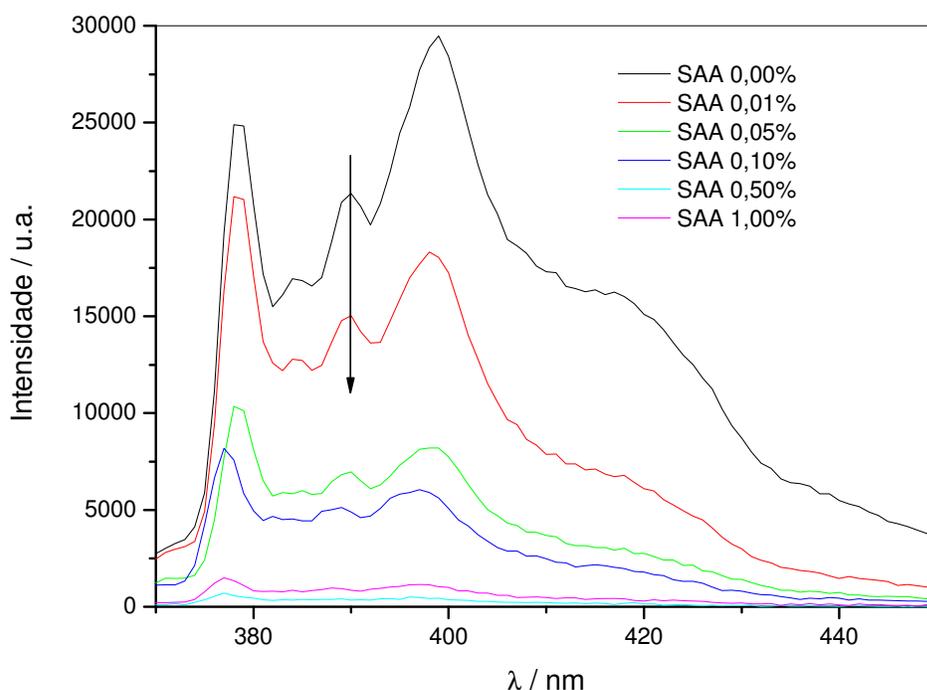


Figura 40: Espectro de Fluorescência das unidades pirenilas no estado estacionário das blends sólidas de SAA/MEH-PPV nas seguintes concentrações em massa 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,50 e 1,00 % de MEH-PPV ($\lambda_{exc} = 348$ nm).

Pode-se observa através da Figura 40 que há uma diminuição da intensidade de fluorescência da sonda 1-pirenilmetila conforme ocorre o aumento da

concentração de MEH-PPV. Este efeito de supressão ocorre por mecanismos de transferência que podem ser radiativas (trivial) ou não-radiativas (mecanismo tipo Förster).

Através da razão entre as intensidades de fluorescência entre as bandas vibrônicas das unidades pirenilas I_3/I_1 (I_1 em $\lambda_{em} = 376$ nm e I_3 em $\lambda_{em} = 388$ nm), pode-se estimar a variação na polaridade do meio. Quanto maior for a intensidade da banda I_{0-0} , ou seja, da primeira banda vibrônica em relação à terceira (I_{0-2}), maior será a polaridade do microambiente. Observa-se que conforme a concentração é aumentada, a banda I_{0-0} também aumenta, caracterizando um aumento da polaridade até um limite. Este limite é alcançado quando todas as unidades 1-pirenilmetila forem rodeadas tridimensionalmente por MEH-PPV, de forma que qualquer adição deste polímero condutor não será sentida pela sonda fluorescente.

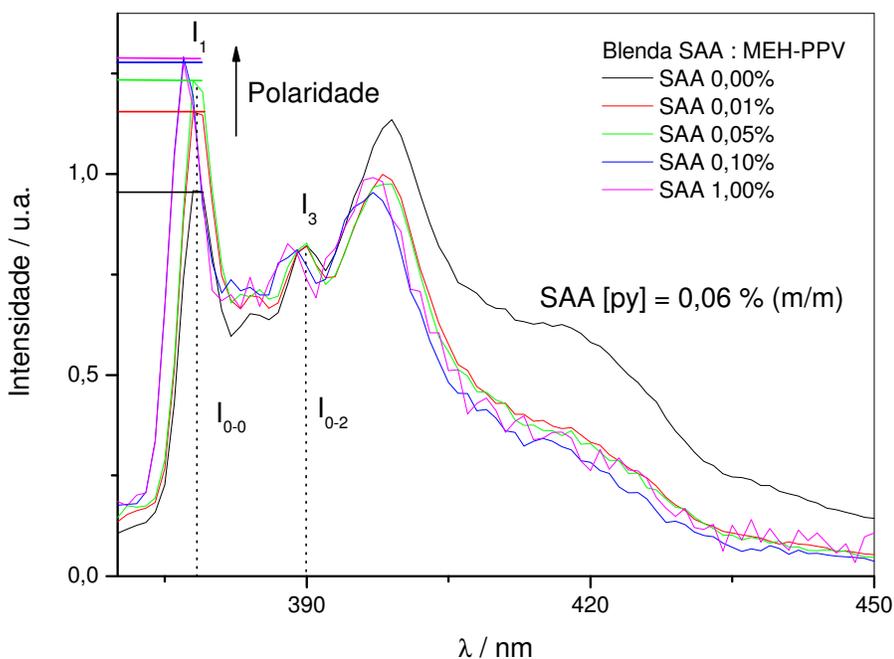


Figura 41: Fluorescência das blendas sólidas de MEH-PPV:SAA normalizadas com relação à banda 3 (I_{0-2}) mostrando o aumento da polaridade do microambiente com a adição de MEH-PPV. ($\lambda_{exc} = 348$ nm).

O limite para a estabilidade dos valores de polaridade é alcançado em torno de 0,05 % em massa de MEH-PPV, o que corresponde à concentração das unidades de 1-pirenilmetila presentes no copolímero de SAA. Após esta concentração, na qual todos os cromóforos de pirenila estão circundados por MEH-PPV, qualquer adição deste polímero condutor não refletirá alteração da polaridade experimentada pelos cromóforos de pirenila. Portanto, o limite de solubilidade do MEH-PPV no SAA é muito baixo. A Tabela 4 mostra os valores da razão entre estas intensidades como função da concentração de MEH-PPV.

Tabela 6: Razão de intensidades entre as bandas vibrônicas das unidades pirenilas I_3/I_1 (I_1 em $\lambda_{em} = 376$ nm e I_3 $\lambda_{em} = 388$ nm) que dependem da polaridade do meio.

<i>Concentração de MEH-PPV (%)</i>	<i>Razão entre as bandas I_1/I_3</i>
0	0,985
0,01	1,16
0,05	0,67
0,10	1,23
0,50	1,28
1,00	1,29

A Figura 42 mostra a região espectral de fotoluminescência do MEH-PPV compreendida entre 480 e 680 em concentrações de 0,1, 1,0 e 5,0 % em massa do polímero condutor na matriz de SAA. No sistema diluído a 0,1% em massa de MEH-PPV observa-se a emissão de duas bandas: uma em 550 nm e outra em 600 nm. Estas duas bandas são características de processos intracadeia e intercadeia respectivamente.¹²² Os processos intercadeia se mostram mais efetivos quando ocorre o aumento da concentração, pois as cadeias começam a se interagir mais

efetivamente, isto acontece quando a concentração de MEH-PPV passa para 1,0 % em massa. Nesta concentração se observa que as bandas de fluorescência em 550 nm e 650 nm aumentam de intensidade e formam uma única banda de emissão centrada em 580 nm.

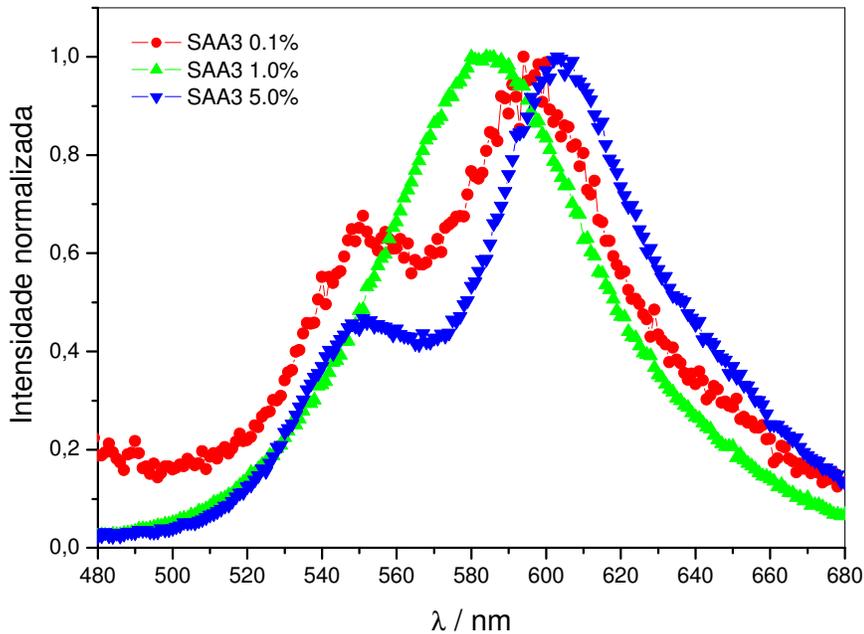


Figura 42: Fluorescência no estado estacionário na região de emissão do MEH-PPV das blendas sólidas de SAA/MEH-PPV nas seguintes concentrações em massa ($\lambda_{exc} = 348$ nm): 0,1; 1,0 e 5,0 % em massa de MEH-PPV.

A Figura 42 mostra a influência da concentração de MEH-PPV no espectro de emissão normalizado para as intensidades dos picos I_{0-0} e I_{0-1} mostrando as diferentes intensidades em 550 nm (éxciton intracadeia) e o deslocamento espectral para regiões do vermelho da banda vibrônica I_{0-1} em 600 nm. Quanto maior for a concentração de MEH-PPV na blenda, mais deslocada para o vermelho estará o seu espectro de emissão devido aos efeitos de filtro interno, auto absorção e re-emissão.

O fato de existirem mais de duas espécies emissoras em diferentes regiões do espectro de emissão de fluorescência do MEH-PPV (agregado em 600 nm e espécies isoladas em 550 nm) permite supor que há diferentes morfologias e domínios do polímero condutor dentro da matriz de SAA.

O MEH-PPV possui tendência a se empacotar e se enovelar quando em contato com a matriz polimérica de SAA, isto porque são polímeros imiscível ou pouco miscível. Quando ocorre a agregação polimérica as cadeias do MEH-PPV tendem a interagir através de orbitais π da cadeia condutora e isto desloca o espectro de fotoluminescência para a região do vermelho. A emissão ocorre no comprimento de onda coincidente com a segunda banda vibrônica (0-1) em 600 nm.

Quando o sistema passa para altas concentrações, 5,0 % em massa de MEH-PPV, emissão do éxciton intracadeia (em 550 nm) não é suprimida, pois a eficiência quântica de emissão do éxciton intercadeia é muito baixa, dessa forma não é suficiente para sobrepor a fluorescência em 550 nm.

Na Figura 43 é mostrada o espectro de fluorescência estacionária das unidades 1-pirenilmetila (360 – 460 nm), do MEH-PPV puro (500 – 650 nm) e das respectivas blendas. Observa-se que a emissão do metacrilato de pirenila é totalmente suprimida quando a concentração de MEH-PPV é da ordem de 25 % devido à transferência de energia para o MEH-PPV através da absorção e re-emissão pelo MEH-PPV e pela fluorescência do grupo pirenila.

Na Figura 43, o espectro de fotoluminescência está compreendido na região entre 500 e 650 nm para a blenda de 25 % de MEH-PPV. Esta blenda possui a menor FWHM e está levemente deslocada para a região do azul, demonstrando que o efeito de diluição do MEH-PPV é significativo por diminuir o efeito de agregação das cadeias conjugadas.

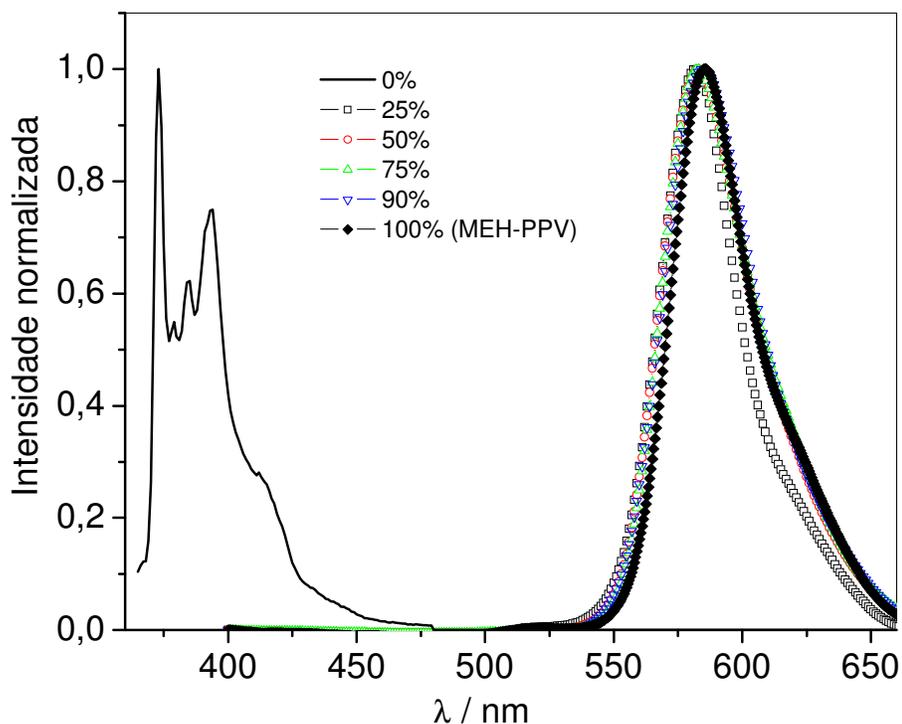


Figura 43: Espectro de fotoluminescência normalizado das blendas de MEH-PPV:SAA depositadas por “*spin-coating*” a partir de uma solução de clorofórmio.

A intensidade relativa de emissão entre o polímero conjugado e o copolímero SAA depende da concentração e da eficiência de transferência de energia. O aumento da concentração de MEH-PPV na blenda faz com que ocorra a supressão da fluorescência das unidades pirenilas, porém somente esta informação não basta para afirmar qual tipo de mecanismo de supressão envolvido neste processo. Os mecanismos envolvidos em transferência de energia podem ser de duas formas: uma através da transferência de energia do tipo trivial e outro por transferência de energia não-radiativa do tipo Förster entre os estados do nível eletronicamente excitado das unidades pirenila (doador de energia) e dos dipolos de transição alinhados do MEH-PPV (receptor).

Para estudar o mecanismo de transferência de energia entre os cromóforos é necessário avaliar se existe sobreposição espectral de emissão do doador e de

absorção do receptor. O espectro de absorção e fluorescência dos grupos pirenila e de absorção e fluorescência do MEH-PPV se encontram na Figura 44.

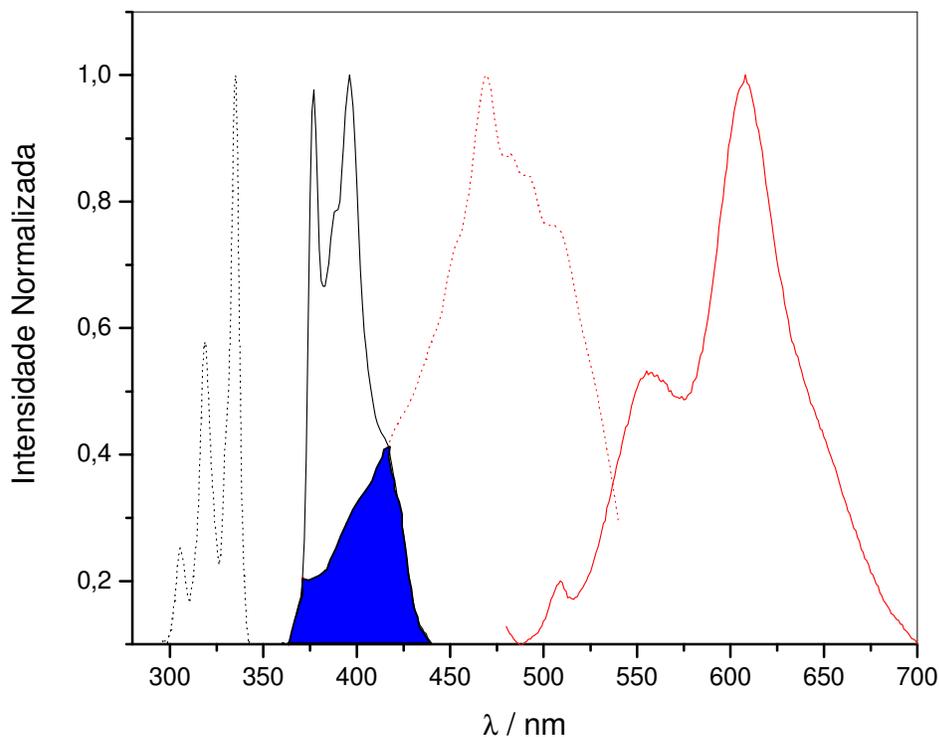


Figura 44: Espectro de fluorescência estacionária para o sistema binário de SAA:MEH-PPV. As curvas pontilhadas (.....) denotam o espectro de absorção, enquanto que as curvas cheias (—) denotam o espectro de fluorescência. As curvas pretas se referem às unidades pirenilas enquanto que as curvas vermelhas se referem ao MEH-PPV. Em evidência (azul) a sobreposição espectral, condição primária para que haja transferência de energia.

No caso, transferência de energia não-radiativa pelo mecanismo trivial é quando a concentração do receptor aumenta, a intensidade de fluorescência do doador diminui, mas o tempo de decaimento de fluorescência do doador permanece inalterado.

Não se pode afirmar, até o momento, que a transferência de energia seja do tipo trivial, pois ainda não foram avaliados os tempos de vida de fluorescência do

doador (*D*) e a dependência com a concentração do receptor (*A*). Dessa forma, é necessário avaliar os mecanismos possíveis para esta transferência que podem ser trivial (quando a concentração do receptor não interfere no tempo de fluorescência do doador) ou via ressonância de dipolo (também chamada de Förster – quando a concentração do receptor diminui o tempo de fluorescência do doador). Para o estudo do mecanismo é necessário que haja uma sobreposição espectral entre o espectro de emissão das unidades pirenila e do espectro de absorção dos cromóforos de MEH-PPV que foi verificado através dos experimentos de fluorescência estacionária. O próximo passo está em avaliar a dependência da concentração de receptor (MEH-PPV) nos valores de fluorescência resolvida no tempo do doador (grupos pirenilas do SAA).

4.7 Fluorescência resolvida no tempo

Foram preparadas blendas de MEH-PPV com baixas concentrações (0,01 a 1,00 % em massa de MEH-PPV) para avaliar a miscibilidade e a interpenetração de cadeias através de mecanismos de transferência de energia entre as unidades 1-pirenilmétila e do MEH-PPV.

Em baixas concentrações a fluorescência da sonda de 1-pirenilmétila não é suprimida pelo MEH-PPV, dessa forma é possível obter as curvas de decaimento de fluorescência para esta faixa de concentrações do MEH-PPV. Foram obtidas curvas de resposta do instrumento (referência ou espectro da lâmpada) utilizando um espalhador de luz (nujol ou ludox) para deconvoluir com o espectro obtido das amostras. Dessa forma, toda a luz espalhada será desconsiderada com esta subtração, remanescendo a componente de fluorescência, supressão e transferência de energia.

A fotofísica sonda de 1-metacrilato de pirenilmétila é bastante conhecida: sensível à polaridade do microambiente, atua neste sistema como o doador de energia para o MEH-PPV (receptor) e apresenta um tempo de decaimento de fluorescência da ordem de 300 ns, ou seja, uma ordem de grandeza (1000 vezes) maior que o tempo de

decaimento de fluorescência do MEH-PPV ($\sim 0,3$ ns), (Tabela 7).¹²³ Por estas razões que esta sonda foi utilizada para avaliar os processos de decaimento de fluorescência.

Tabela 7: Parâmetros fotofísicos reportados para o MEH-PPV^{124, 125}.

<i>MEH-PPV</i>	Φ	τ / ns	τ_R / ns	τ_{NR} / ns
Filme	$0,27 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$1,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,05$
Solução	$0,35 \pm 0,05$	$0,33 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,05$

, onde Φ é o rendimento quântico de fluorescência, τ é o tempo total de vida de fotoluminescência, τ_R e τ_{NR} são os tempos de decaimento radiativo e não-radiativo respectivamente.

O gráfico dos decaimentos de fluorescência está mostrado na Figura 45.

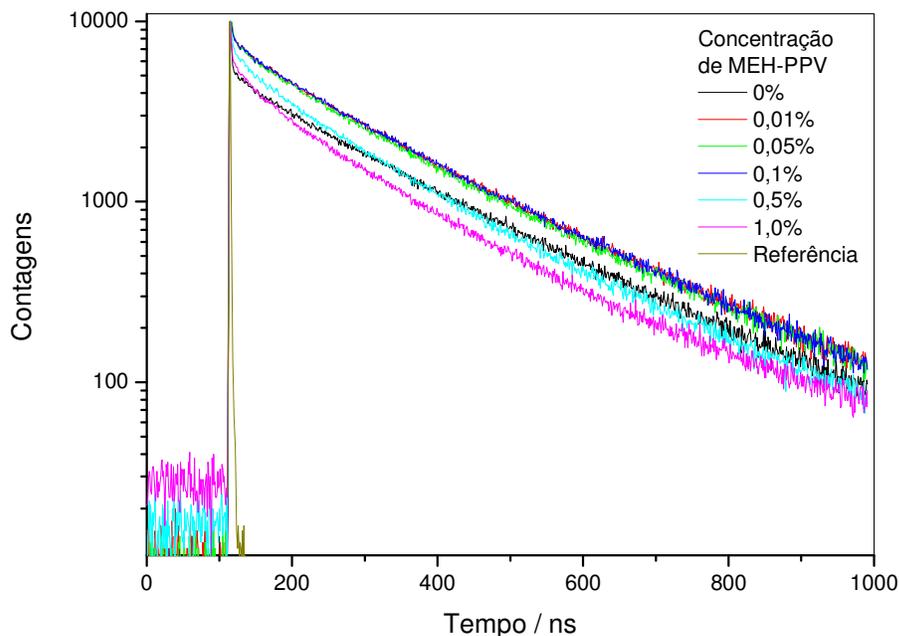


Figura 45: Curva de fluorescência resolvida no tempo para as blendas de SAA e MEH-PPV em várias concentrações. As medidas foram obtidas utilizando $\lambda_{exc} = 348$ nm para a excitação e $\lambda_{em} = 377$ nm para a emissão de fluorescência dos grupos 1-pirenil metila.

A intensidade do gráfico está representada em valores logarítmicos para uma melhor visualização do decaimento. Caso o decaimento fosse monoexponencial este gráfico seria uma reta, porém observa-se que existem desvios consideráveis ao longo do tempo, principalmente durante os tempos 10 ns iniciais após o sinal da lâmpada de referencia e que diferem da linearidade nos tempos mais longos (acima de 300 ns).

$$I(t) = B_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + B_3 \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad \text{Equação 29}$$

O modelo matemático aplicado permitiu uma correlação muito boa entre os valores experimentais e o teórico obtido através do valor residual (diferença entre a curva experimental e a curva ajustada por modelos matemáticos). Estes valores estão representados em três tempos de decaimento de fluorescência τ_1 , τ_2 e τ_3 e os valores entre parênteses representam a porcentagem de cada componente individual. Estes dados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Tempos de decaimento de fluorescência para amostras de SAA em diferentes concentrações de MEH-PPV. O símbolo χ^2 indica o resíduo de mínimos quadrados entre a diferença da curva experimental com a curva ajustada por modelos matemáticos.

<i>Conc. de MEH-PPV</i>	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	χ^2
0%	215 (92%)	80 (7%)	1,105
0,01%	201 (92%)	67 (6%)	1,170
0,05%	197 (91%)	61 (7%)	1,164
0,10%	196 (93%)	68 (5%)	1,192
0,50%	194 (82%)	76 (13%)	1,197
1,00%	190 (82%)	71 (15%)	1,076

A Tabela 8 mostra os dados de fluorescência resolvida no tempo para a sonda de 1-pirenilmética. O tratamento matemático revelou 2 componentes principais que são responsáveis pelo decaimento longo (aproximadamente 200 ns) e por um decaimento mais rápido (aproximadamente 70 ns). O decaimento longo mostra a dependência com a concentração de MEH-PPV na blenda (supressor de fluorescência). Este decaimento poderia ser um decaimento monoexponencial somente se a solução da blenda polimérica fosse isotrópica, homogênea e estivesse em solução. Em filmes, dificilmente o decaimento experimental segue uma equação monoexponencial.

Através dos dados da Tabela 8 pode-se observar que há uma correlação da diminuição do tempo de fluorescência do doador (unidades 1-pirenilmética) com o aumento da concentração do receptor (MEH-PPV), implicando em um mecanismo de transferência de energia não-radiativa (tipo Förster) através do mecanismo de ressonância de dipolos de transição. Para efeito de cálculos, consideramos que nosso sistema de blenda segue o regime isotrópico de soluções homogêneas e que a taxa de transferência de energia não-radiativa depende da distância de r^6 do cromóforo 1-pirenilmética para o MEH-PPV.

Os trabalhos da literatura^{106, 126} mostram que a sonda de 1-pirenilmética é utilizada para avaliar a miscibilidade entre copolímeros de diferentes composições e estimar o raio de Förster da transferência de energia não-radiativa. De Andrade e colaboradores mostram que em sistemas de copolímeros contendo unidade de estireno e acrílicas copolimerizadas com a sonda 1-pirenilmética são mais solúveis que sistemas que contêm apenas unidades estireno copolimerizadas com a mesma sonda. O raio de Förster para estes sistemas está entre 52 Å para o poliestireno marcado com a sonda fluorescente e 62 Å para os copolímeros de estireno contendo 9 e 19 % em mol de metacrilato de 2-etil-hexila.¹⁰⁶

A partir do espectro de fluorescência normalizado () e do coeficiente de extinção molar do MEH-PPV, obtivemos os valores da sobreposição espectral entre o

1-pirenilmetila e o MEH-PPV: $J(\lambda) = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ como sendo $5,7763 \times 10^{15}$

$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$ para as blendas de SAA/MEH-PPV. Assumindo que o índice de refração n das blendas é igual ao do copolímero puro (concentração máxima de 1,0 % em massa) podemos concluir que o raio de Förster dada pela Equação 6 R_0 foi estimado em: 5.2 nm para as blendas de SAA/MEH-PPV. Este valor está de acordo com os valores reportados na literatura utilizando sistemas de MEH-PPV. ¹⁰⁶

O rendimento quântico de fluorescência do MEH-PPV é constante ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, enquanto que o tempo de decaimento de fluorescência depende do comprimento de onda utilizado na excitação. ^{124, 125} Os comprimentos de excitação em 300 nm, 410 nm, e 560 nm apresentam dinâmica de decaimento de fluorescência distintos. ¹²⁵ Se a excitação ocorrer em 300 nm, este comprimento de onda altamente energético faz com que cromóforos com menores comprimentos crítico de conjugação sejam excitados. A deconvolução da curva experimental neste comprimento de onda revela um decaimento multiexponencial composto por tempos rápidos e lentos de decaimento de fluorescência. Isto ocorre devido aos processos de transferência de energia intra- e intercadeia de cromóforos de pequeno comprimento de conjugação para os mais conjugados e energeticamente mais estáveis (maior comprimento crítico de conjugação). No comprimento de onda de 400 nm, observa-se um comportamento do decaimento do tempo de fluorescência menos complexo devido à excitação de grupos com maior comprimento de conjugação. ¹²⁵ Por fim, quando a excitação ocorre em 550 nm, observa-se um comportamento bem definido com a excitação dos grupos mais conjugados (cromóforos com maior comprimento crítico de conjugação), ajustando a curva experimental monoexponencialmente. O ajuste monoexponencial ocorre, pois não há excitação de cromóforos de pequeno comprimento de conjugação que possam emitir fluorescência e transferir energia para os cromóforos de maiores comprimentos de conjugação. ¹²⁵

O mecanismo trivial é muito importante no processo de transferência de energia e o processo de transferência de energia não-radiativa (NRET) se mostrou

igualmente importante devido à dependência do tempo de fluorescência com a concentração de MEH-PPV. Este mecanismo de transferência de energia envolve a proximidade entre os cromóforos das cadeias poliméricas (52 Å). Por isso considera-se que há certa interpenetração de cadeias poliméricas quando há um decaimento do tempo de fluorescência com o aumento da concentração do receptor, mostrando uma pequena miscibilidade entre o copolímero SAA e o polímero conjugado MEH-PPV.

A técnica de fluorescência resolvida no tempo se mostrou muito eficiente para quantificar a baixa miscibilidade que outras técnicas ópticas e físico-químicas não revelaram. Esta técnica é uma das únicas que permite aferir em graus moleculares a miscibilidade entre dois sistemas poliméricos.

4.8 Propriedades eletroluminescentes das blendas de MEH-PPV:SAA

O desempenho dos dispositivos de eletroluminescentes foi avaliado através de vários parâmetros. Primeiramente observamos o deslocamento espectral de EL de acordo com composição de mistura. Embora o perfil espectral seja quase independente da composição, há um deslocamento para a região espectral do vermelho com o aumento da concentração de MEH-PPV que poderia ser atribuído ao efeito de filtro interno. Desde que estas amostras sejam menos espessas que as utilizadas nos estudos de PL podemos considerar a possibilidade que haja um efeito de diluição em misturas com mais baixa concentração de MEH-PPV, diminuindo conseqüentemente as espécies agregadas.

Através dos resultados da Figura 46 é possível observar que o perfil espectral é pouco dependente da composição de MEH-PPV no dispositivo eletroluminescente. Entre 25 % e 100 % em massa de MEH-PPV a composição espectral apresenta um pico na região entre 630 e 640 nm (I_{0-0}), que se desloca para regiões de maiores comprimento de onda quando a concentração de MEH-PPV é aumentada, e um ombro espectral na região compreendida entre 615 e 640 nm (I_{0-1}). Este deslocamento espectral pode ser explicado por fenômenos de agregação do empacotamento molecular para a formação dos excímeros de MEH-PPV e supressão do éxciton

“azul” de menor cadeia conjugada. A Figura 46 mostra o espectro de eletroluminescência normalizado em função da composição da blenda para os dispositivos preparados a partir das blends de MEH-PPV: SAA 25%, 50%, 75%, 90% e a referência 100% de MEH-PPV.

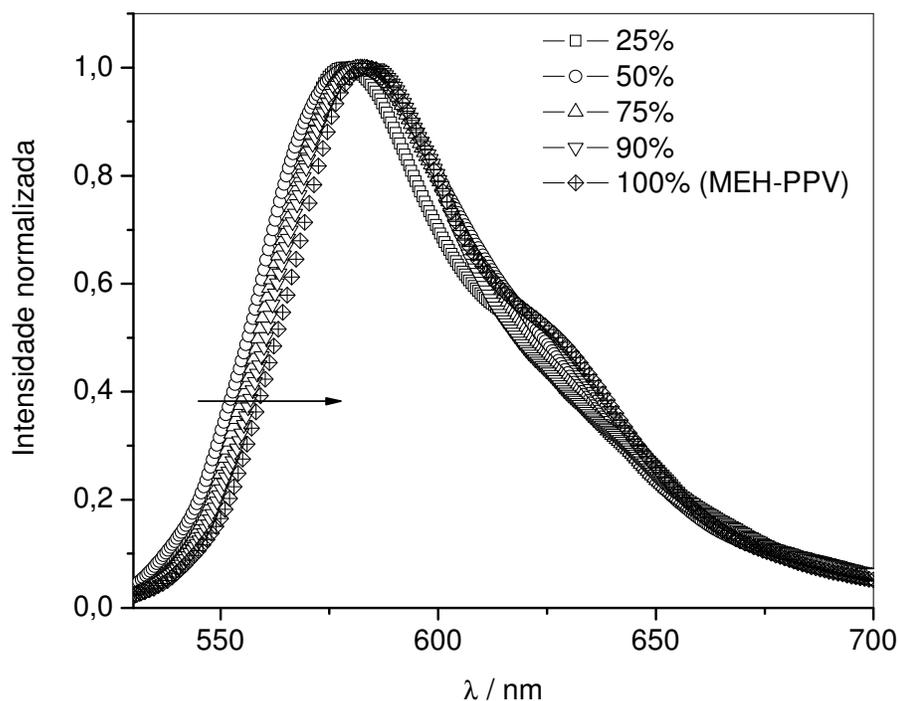


Figura 46: Intensidade normalizada de EL versus o comprimento de onda do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações de MEH-PPV:SAA.

A largura espectral é considerada um parâmetro fotofísico importante para avaliar a contribuição de diferentes espécies que emitem. Estas espécies consistem em cromóforos com diferentes comprimentos de conjugação que se alteram de acordo com o modo de preparo ou com a síntese do polímero. Quanto mais largo for o espectro de fluorescência maior é a distribuição de diferentes cromóforos que emitem luz. Os resultados de largura à meia altura (FWHM) são dados em termos de energia (geralmente eV ou cm^{-1}) estão mostrados na Tabela 9. Observa-se que tanto o pico máximo de fluorescência quanto o de eletroluminescência apresentam-se deslocados

para regiões de maiores comprimentos de onda quando a concentração de MEH-PPV é aumentada. Este efeito é devido ao fenômeno de agregação e de filtro interno do polímero conjugado.

Tabela 9: Características espectrais da PL em blendas de MEH-PPV:SAA e da EL do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al.

<i>MEH-PPV (massa %)</i>	Eletroluminescência		Fotoluminescência	
	<i>Pico (nm)</i>	<i>FWHM (cm⁻¹)</i>	<i>Pico (nm)</i>	<i>FWHM (cm⁻¹)</i>
25	578	1863	581	1060
50	580	1642	583	1538
75	582	1792	583	1538
90	582	1676	584	1538
100	584	1844	585	1096

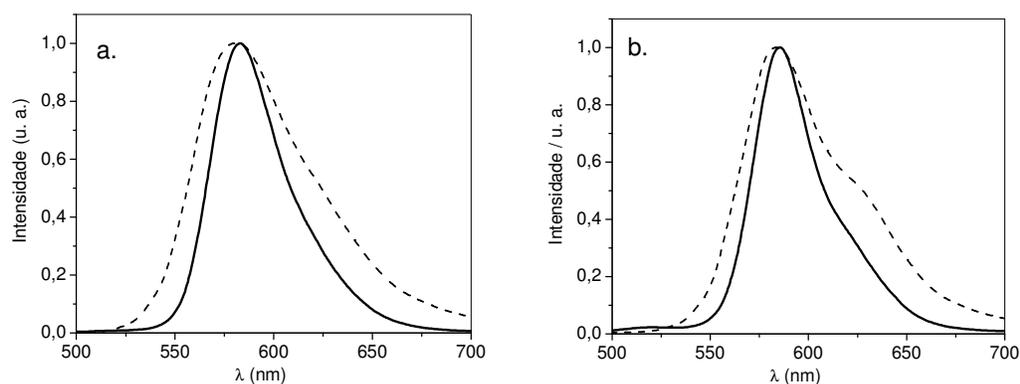


Figura 47: Espectro normalizado de EL (-----) e PL (—) utilizando campo elétrico positivo para excitação do dispositivo a.) puro de MEH-PPV (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Ca/Al) e b.) da blenda 50 % em massa de MEH-PPV (ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al). Para efeito de comparação é mostrado o espectro de emissão fotoluminescente (PL) (—) ($\lambda_{exc}=350$ nm) preparado através de soluções de clorofórmio por spin-coating nos respectivos gráficos.

A Figura 47 compara o espectro de emissão de EL dos dispositivos e de PL de uma blenda 50 % em massa. Não se observa nenhum deslocamento espectral no pico, embora ainda observa-se um alargamento do espectro de eletroluminescência. Uma possível explicação para o alargamento é que enquanto a PL origina-se principalmente de um éxciton intercadeia de energia mais baixa, a EL poderia surgir de uma distribuição maior de excitons com energias e em microambientes diferentes de estados que sofreram relaxamento vibracional, conduzindo a um alargamento inomogêneo.

A Figura 48 mostra o espectro de luminância versus a curva de voltagem e a densidade de corrente versus a voltagem para os dispositivos de ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/SAA/Ca/Al. Os dispositivos apresentam um aumento da densidade de corrente e da luminância com a voltagem e possuem um caráter de diodo. O comportamento depende da composição da mistura e os dispositivos mais luminosos foram os com 50 % e 75 % em massa da blenda contendo MEH-PPV para a mesma voltagem de 5 V. Quando a voltagem excede 6 V o dispositivo contendo 75 % em massa da blenda tem seu brilho reduzido devido à mais baixa eficiência de injeção de cargas. A uma mesma voltagem de 5 V, a luminância do 50 % em massa da mistura é cerca de 7 vezes maior que o MEH-PPV puro. Além disso, a voltagem que corresponde à maior luminância diminuiu de 10 V para o dispositivo de MEH-PPV para 6 V para o dispositivo de 50 % em massa de blenda. Resultados semelhantes que usam MEH-PPV mostram blendas utilizando poliestireno sulfonado (PSS) que apresenta melhor desempenho também observado para um dispositivo com 50/50 MEH-PPV/PS.⁹⁵

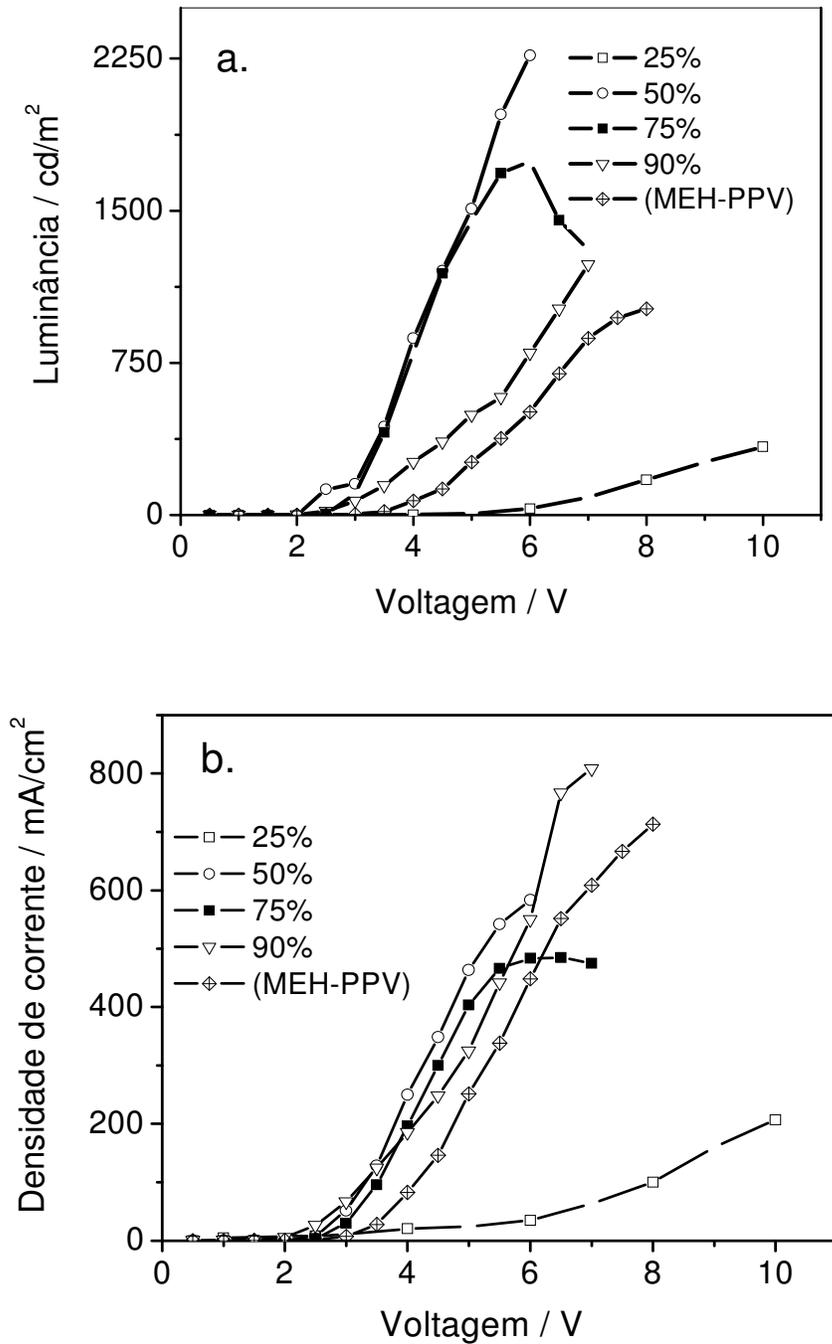


Figura 48: (a) Luminância versus voltagem e (b) densidade de corrente versus voltagem do dispositivo de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações em massa de MEH-PPV. A densidade de “turn-on” (início de funcionamento) é aproximadamente 50 mA/cm² em 2,5 V.

Observando a resposta elétrica da curva de I-V (Figura 48), podem ser identificadas três regiões de voltagem. Em baixas voltagens o fluxo de cargas é dominado pela corrente espacialmente limitada pela carga n_{inj} . Neste regime é determinado pelas propriedades de tamanho do sólido no lugar ao invés de efeitos de contato elétrico. Aumentando o a voltagem positiva as armadilhas são preenchidas e isso gera um rápido aumento na mobilidade das cargas efetivas, então ocorre um aumento da corrente elétrica seguindo a lei de potencias ($J \propto V^n$). Abaixo de 7 V, os dados divergem da linearidade descrita por Fowler-Nordheim devido à injeção de lacunas, como mencionado anteriormente¹²⁷.

A curva $i \times V$ pode revelar os processos e os mecanismos d injeção de cargas quando é analisada em um gráfico semi-log, ou seja, quando a ordenada (eixo y de corrente elétrica) esta na escala logarítmica e a abscissa esta em escala de números naturais (Figura 50).

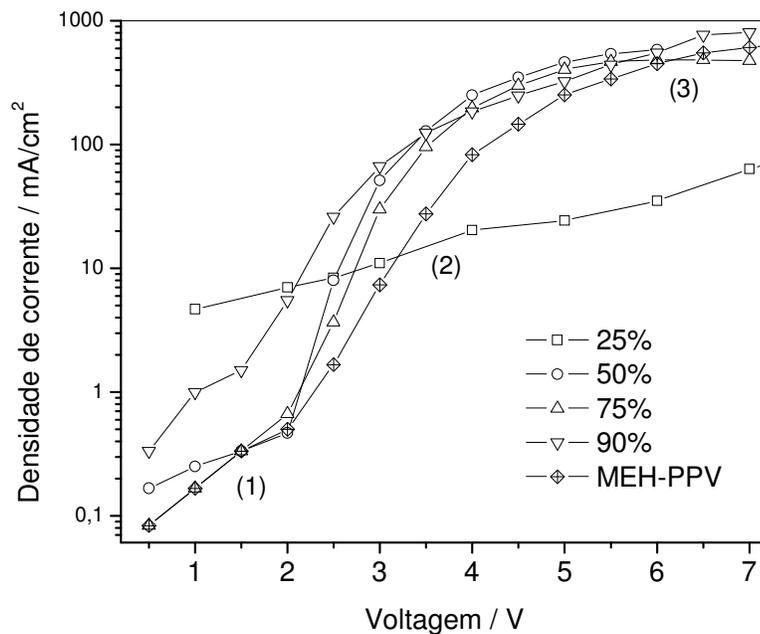


Figura 49: Eletroluminescência do dispositivo de ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al em várias concentrações em massa de MEH-PPV em um gráfico semi-log para evidenciar mecanismos de injeção de cargas.

Analisando a curva de resposta de i - V da Figura 49, observa-se três regiões onde a densidade de corrente depende da voltagem aplicada ao dispositivo. A região (1) de baixa voltagem se caracteriza pela condução da corrente elétrica ser determinada pelas propriedades do sólido, é dito região ôhmica, pois é a variação do potencial elétrico gera a variação diretamente proporcional ao valor de resistência elétrica (lei de Ohm). É nesta região inicial, identificada no gráfico com o número (1), onde ocorre o preenchimento das “armadilhas” dos elétrons para que possam ser conduzidos ao longo da matriz eletroluminescente. A equação 11 descreve o comportamento experimental para esta região de voltagem.

A região (2), observada na Figura 49, mostra uma forte dependência da densidade de corrente elétrica com a voltagem aplicada ao material. É nesta região em que ocorre o início do processo de eletroluminescência (*turn-on* do dispositivo 3 V) até a saturação da mobilidade dos portadores de cargas representada por um platô no gráfico experimental. Nesta região os semicondutores apresentam sua banda de condução semi-preenchida e juntamente com um campo elétrico aplicado gera o transporte de cargas. Ainda nesta região, que está compreendida entre 3 e 6 V, os fenômenos experimentais podem ser regidos pela equação de Pool-Frenkel (equação 9). Neste caso, se o gráfico de corrente elétrica com a voltagem apresentar dependência com a temperatura pode-se utilizar o modelo de Richardson-Schottky (equação 11), que é baseada na emissão termiônica dos portadores de cargas dos eletrodos metálicos, caso contrário, o modelo de Fowler-Nordheim (equação 10) para o tunelamento de carga através descreve o fenômeno experimental. O diferencial entre os modelos aplicados é a dependência da injeção de portadores de cargas com a temperatura, pois o modelo de Fowler-Nordheim não considera o efeito da temperatura sobre o sistema de condução, enquanto que o modelo de emissão termiônica de Richardson-Schottky leva em conta esta variável no sistema.

Finalmente a região (3), identificada na Figura 49, mostra uma fraca dependência do campo elétrico aplicado com a mobilidade dos portadores de cargas acima de 7 V, pois é uma região de saturação de cargas e podem ocorrer efeitos indesejáveis como o efeito da carga especular no eletrodo. Este efeito ocorre quando a carga, ao ser injetada na matriz polimérica, induz a formação de uma carga de sinal

oposto na interface do eletrodo metálico (como um espelho), fazendo com que sejam atraídas mutuamente e ocorra uma supressão e desativação não-radiativa. Este fenômeno é chamado de supressão dos eletrodos⁷⁶. Park e colaboradores utilizaram o modelo de corrente espacialmente limitada (SCLC) para esta região de voltagem em que considera a dependência do campo elétrico e da temperatura com a mobilidade de cargas ao longo do material.^{127, 128}

Comparando o comportamento de EL com a morfologia da blenda definida por microscopia de epifluorescência, nós observamos que a mistura contendo domínios interconectados (50 % e 75 % em massa) confirma a suposição que as interfaces entre domínios induzem concentração de cargas nas interfaces e facilitam sua recombinação^{110, 129}. Este fenômeno surge das propriedades de auto-organização das misturas na qual a entropia dirige a separação de fase dos polímeros e dá origem a domínios submicrométricos que têm composições características de emissão. Emissão de composição de domínios diferentes é controlada pela facilidade com que as cargas são injetadas e que dependem, por sua vez, da voltagem aplicada.

Trabalhos na literatura mostram que grupamentos iônicos de carbonila (ácidos carboxílicos) facilitam a injeção de cargas do eletrodo metálico para o polímero condutor através de ligações iônicas e covalentes formando um complexo de Al^{+3} e a parte carboxila (COO^-) do copolímero. Átomos de oxigênio, absorvidos pelo polímero ou presentes em sua estrutura química, são arrastados para a interface polímero condutor / metal¹³⁰, formando uma interface de metal oxidada,¹³¹ além de arrastar íons índio do ITO para dentro da camada eletroluminescente.^{132, 133}

Vale notar que as composições que proveram melhoria do desempenho são semelhantes às observadas por outros⁹⁵ usando MEH-PPV/PSS-ionômero para o qual a PL e a EL foram dobradas de intensidades quando a blenda apresentou uma relação de mistura de 50/50 em massa se comparado com puro filme de MEH-PPV. Estes resultados foram explicados por um efeito de diluição que reduz processos de supressão. Além do aumento da PL e de EL através das intensidades observadas, observou-se uma diminuição significativa da voltagem de operação inicial e da voltagem de funcionamento.

Nós também comparamos o espectro de EL versus a intensidade de emissão para um dispositivo de ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/Ca/Al e vários dispositivos de ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/SAA/Ca/Al. Como pode ser visto o melhor desempenho de dispositivo foi obtido com o dispositivo de ITO/PEDOT-PSS/MEH-PPV/SAA/Ca/Al preparado com 50/50. Para comparação, o rendimento quântico de eletroluminescência quando misturado com 50 % em massa de MEH-PPV aumentou mais de 4 vezes (de 508 a 2264 cd m^{-2}). A densidade de corrente aumentou quase 2 vezes, passando de 541 mA cm^{-2} comparado com o sistema de MEH-PPV que apresentou 338 mA cm^{-2} (Figura 50).

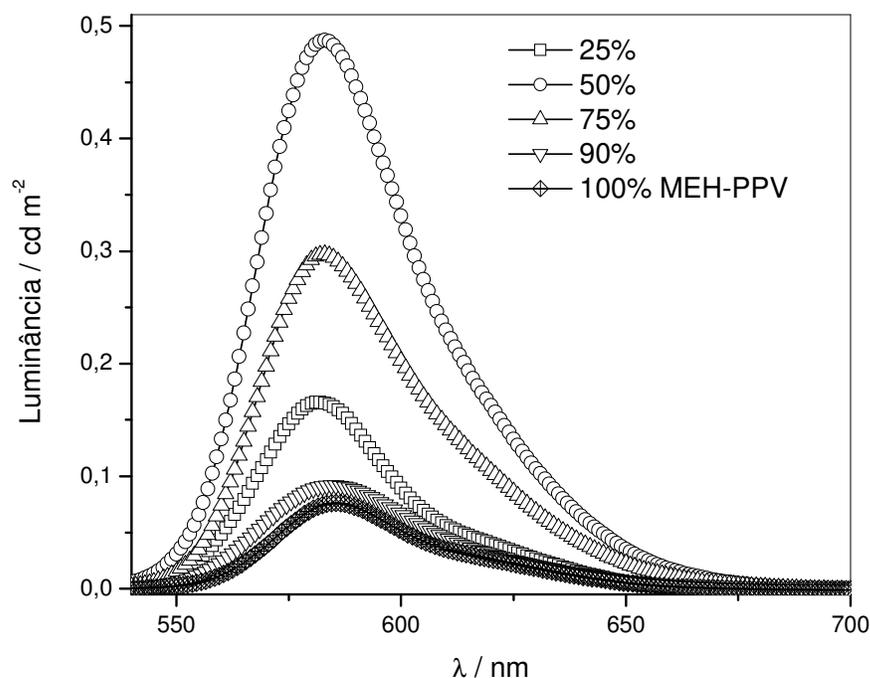


Figura 50: Eletroluminescência dos dispositivos preparados a partir de blends de MEH-PPV:SAA e MEH-PPV puro (100 % em massa) versus comprimento de onda sob potencial constante de 5 V.

O espectro de EL da Figura 51 é deslocado para a região espectral do azul quando se aumenta a voltagem do dispositivo. Neste exemplo, observa-se o comportamento de um dispositivo que utiliza 75% de MEH-PPV e 25% de SAA e o

pico máximo de emissão observado é em 573 nm à 4 V, 575 nm à 8 V e 582 nm à 11 V. Uma explicação para este comportamento é que há acúmulo de lacunas na interface do anodo/polímero devido à baixa mobilidade dos elétrons se comparada com a mobilidade de buraco. Em outras palavras, embora o efeito de diluição possa ser importante para desempenho quando são empregadas misturas, as interfaces resultantes também possuem um papel importante na concentração nas interfaces, aumentando a probabilidade de recombinação de cargas e consequentemente aumentando a formação do éxciton radiativo.¹⁰⁷

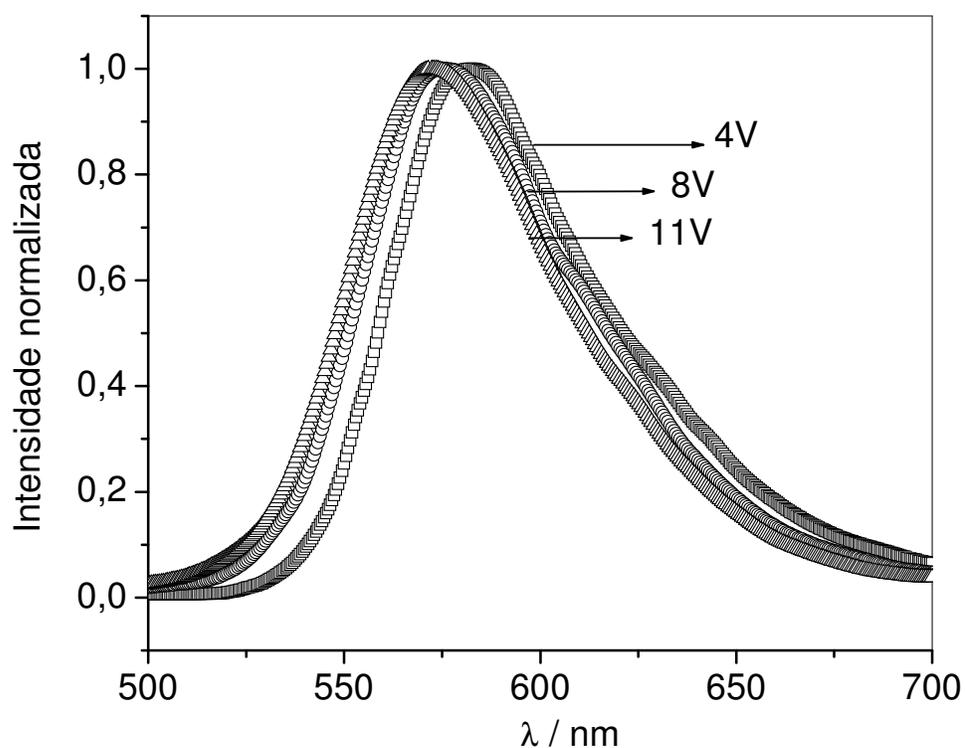


Figura 51: Intensidade normalizada de EL versus o comprimento de onda do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV:SAA/Ca/Al contendo 75 % em massa de MEH-PPV sob voltagem positiva de 4, 8 e 11 Volts.

Observa-se que na, o espectro de eletroluminescência da blenda de 75 % em massa de MEH-PPV apresenta um máximo de intensidade em aproximadamente 6 V

e logo em seguida começa a diminuir. Este fato foi observado por Qu e colaboradores¹³⁴ que verificaram a dependência do espectro de eletroluminescência com a voltagem. Eles fixaram dois comprimentos de onda e variaram a voltagem, dessa forma verificaram que para comprimentos de onda maiores (cromóforos vermelhos) há um valor máximo de eletroluminescência em uma determinada voltagem, enquanto que, para comprimentos de onda menores (cromóforos azuis), quanto maior for a voltagem aplicada, maior será a intensidade de eletroluminescência. Atribuíram este fenômeno à ionização dos éxcitons por efeito do campo elétrico. Portanto, a eletroluminescência dos éxcitons intracadeia em 550 nm aumenta com o acréscimo do valor de campo elétrico, enquanto que os éxcitons intercadeia (resultado de agregação, $I_{0.1} = 650$ nm) possuem um máximo de intensidade de eletroluminescente, como observado nas blendas mais concentradas de MEH-PPV.

Comparando o comportamento de EL com a morfologia da blenda caracterizada por microscopia de epifluorescência, observa-se que os domínios interconectados (50 % e 75 % em massa) aumentam a interface entre o copolímero e o MEH-PPV, aumentando a superfície de contato, permitindo que sítios sejam excitados e facilitando o processo de recombinação radiativa. A Figura 52 ilustra os processos de injeção, transporte e recombinação de cargas ao longo de um dispositivo eletroluminescente.

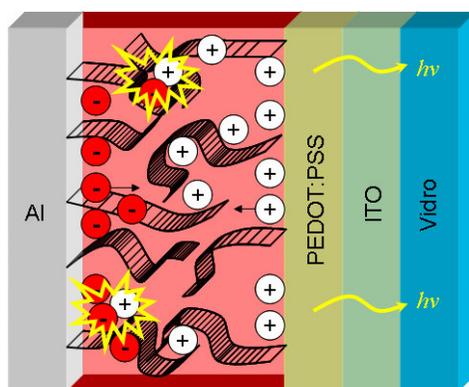


Figura 52: Esquema de injeção, transporte e recombinação de cargas em um dispositivo eletroluminescente, onde Al indica o eletrodo de alumínio, as esferas vermelhas conotam a injeção de elétrons pelo cátodo, as fitas representam as cadeias poliméricas do SAA em meio à matriz de MEH-PPV (vermelho claro). As esferas brancas representam as lacunas injetadas pelo ânodo ITO e transportadas pelo PEDOT:PSS à matriz eletroluminescente.

CAPÍTULO 5 CONCLUSÃO

O aumento da concentração de MEH-PPV desloca o espectro de eletroluminescência para a região do vermelho do espectro visível. Com o aumento da concentração do polímero condutor, ocorrem fenômenos de agregação, filtro interno, auto-absorção e re-emissão que diminuem a eficiência quântica de eletroluminescência do dispositivo.

O polímero condutor MEH-PPV possui uma orientação preferencial ao longo do plano da superfície do substrato e que não influencia o polímero SAA devido à baixíssima solubilidade entre eles, como verificado por WAXD. A morfologia de interface na blenda de SAA e MEH-PPV possui uma rugosidade característica de superfície fractal ao longo da faixa de concentração de 10 a 75 % em massa de MEH-PPV obtidas através das análises de SAXS.

A morfologia de difusão e a conseqüente separação de fases entre o MEH-PPV e o SAA revelou o surgimento de núcleos dispersos concentrações abaixo de 25 % e acima de 75 % em massa de MEH-PPV na matriz de SAA. Somente entre 25 % e 75 % em massa é de MEH-PPV é que se observa a coalescência dos núcleos e a formação de uma rede interconectada muito importante para os processos de injeção e transporte de cargas no dispositivo eletroluminescente.

As microscopias de epifluorescência e óptica aliada à microscopia eletrônica de varredura mostraram domínios de separação de fases em diferentes concentrações. A espectroscopia de fluorescência pôde quantificar a baixa miscibilidade do polímero de MEH-PPV na matriz de SAA através da interpenetração de cadeias poliméricas usando o modelo de transferência de energia não-radiativa (FRET).

Os dispositivos preparados a partir das blendas de SAA e MEH-PPV se mostraram melhores que os dispositivos de referência preparados a partir do MEH-PPV puro. O dispositivo que apresentou o melhor resultado foi o constituído de 50 % em massa de MEH-PPV. A corrente elétrica foi aumentada 2,5 vezes e a intensidade de luz (luminância) foi aumentada 4 vezes em relação ao dispositivo de referência.

O aumento da intensidade de corrente elétrica e de eletroluminescência foram atribuídos à separação de fases entre o copolímero sintetizado de SAA e o MEH-PPV e à interconectividade entre as fases na composição de 50 % em massa que proporcionou uma maior facilidade de transporte e injeção de cargas obtidas através das medidas de $i \times V$.



Figura 53: O ganhador do prêmio Nobel de Química de 2000 pelo descobrimento dos polímeros condutores, Allan G. MacDiarmid (14/04/1927 – 03/02/2007), no dia da inauguração da “Pedra Filosofal” em sua homenagem no dia 15/04/2005 em visita à Embrapa de São Carlos (SP).

CAPÍTULO 6 POSFÁCIO

A tecnologia através da utilização de blendas poliméricas de polímeros condutores com polímeros ordinários (*commodities*) ainda está em fase de pesquisa e desenvolvimento, porém esta tecnologia poderá ser aplicada e disponibilizada por empresas de fabricação de *displays* muito brevemente. Como consequência, os dispositivos apresentarão um aumento de eficiência quântica de recombinação, cores com maiores contrastes, redução dramática do consumo de energia visando diminuir o impacto ambiental, além de uma diminuição significativa do tempo e do custo da fabricação destes mostradores.

As células fotovoltaicas integram a lista de dispositivos a possuem grande potencial de aplicação de polímeros condutores. O entendimento da morfologia destes polímeros, que muitas vezes são misturados com óxidos de titânio (TiO_2) e materiais supramoleculares (como os fulerenos e C_{60}), permitirá que estes dispositivos aumentem a eficiência de separação de cargas no funcionamento de uma célula solar, por exemplo.

Os sensores químicos de estado líquido, também chamados de língua eletrônica, e de estado gasoso, neste caso chamado de nariz eletrônico, utilizam polímeros condutores dopados com moléculas (ftalocianinas, ftalonitrilas) para a seletividade de determinados substratos à temperatura ambiente e com maior precisão e exatidão que dispositivos a base de óxidos metálicos.

Portanto, não só os estudos físicos, químicos e espectroscópicos de polímeros eletrônicos são importantes, mas também o entendimento de seu processo de dopagem, sua estrutura e morfologia de separação de fases se tornam importantes para a aplicação em uma infinidade de sistemas.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS

1. Cossiello, R. F.; Atvars, T. D. Z. *Fotofísica de Polímeros Emissores de Luz: MEH-PPV*. UNICAMP, Campinas, 2003.
2. Bright, A. A.; Cohen, M. J.; Garito, A. F.; Heeger, A. J.; Mikulski, C. M.; Macdiarmid, A. G., Epitaxial Crystalline Films of Metallic Polymer (Sn)_x. *Applied Physics Letters* **1975**, 26, (11), 612-615.
3. Macdiarmid, A. G.; Mikulski, C. M.; Saran, M. S.; Moran, M. J.; Garito, A. F.; Heeger, A. J.; Cohen, M. J.; Chiang, C. K.; Saalfeld, F. E.; Wyatt, J. R.; Decorpo, J. J.; Smith, R. D., Covalent Metallic Polymer - Polymeric Sulfur Nitride, (Sn). *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1976**, 116-116.
4. Skotheim, T. E.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers*. 2 ed.; M. Dekker: 1998; p 1070.
5. Patil, S.; Sainkar, S. R.; Patil, P. P., Electrodeposition of poly(o-anisidine) coatings onto copper. *Materials Science and Technology* **2004**, 20, (6), 795-799.
6. Liesa, F.; Ocampo, C.; Aleman, C.; Armelin, E.; Oliver, R.; Estrany, F., Application of electrochemically produced and oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as anticorrosive additive for paints: Influence of the doping level. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, (2), 1592-1599.
7. Zhang, D. H., Preparation of core-shell structured alumina-polyaniline particles and their application for corrosion protection. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, (6), 4372-4377.
8. Khillan, R. K.; Su, Y.; Varahramyan, K., The degradation of poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylene vinylene] thin films studied by capacitance-voltage analysis and attenuated total reflection infrared spectroscopy. *Thin Solid Films* **2005**, 483, (1-2), 416-419.
9. Scheinert, S.; Paasch, G., Fabrication and analysis of polymer field-effect transistors. *Physica Status Solidi a-Applied Research* **2004**, 201, (6), 1263-1301.
10. Cheng, F.; Zhang, G. W.; Lu, X. M.; Huang, Y. Q.; Chen, Y.; Zhou, Y.; Fan, Q. L.; Huang, W., A cationic water-soluble, poly(p-phenylenevinylene) derivative: Highly sensitive biosensor for iron-sulfur protein detection a. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, (10), 799-803.

11. Cooreman, P.; Thoelen, R.; Manca, J.; vandeVen, M.; Vermeeren, V.; Michiels, L.; Ameloot, A.; Wagner, P., Impedimetric immunosensors based on the conjugated polymer PPV. *Biosensors & Bioelectronics* **2005**, 20, (10), 2151-2156.
12. Virji, S.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., Hydrazine detection by polyaniline using fluorinated alcohol additives. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (5), 1256-1260.
13. Rajesh; Bisht, V.; Takashima, W.; Kaneto, K., An amperometric urea biosensor based on covalent immobilization of urease onto an electrochemically prepared copolymer poly (N-3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film. *Biomaterials* **2005**, 26, (17), 3683-3690.
14. Xu, Q. H.; Gaylord, B. S.; Wang, S.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J., Time-resolved energy transfer in DNA sequence detection using water-soluble conjugated polymers: The role of electrostatic and hydrophobic interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2004**, 101, (32), 11634-11639.
15. Wang, D. L.; Gong, X.; Heeger, P. S.; Rininsland, F.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., Biosensors from conjugated polyelectrolyte complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, 99, (1), 49-53.
16. Otero, T. F.; Boyano, I.; Cortes, M. T.; Vazquez, G., Nucleation, non-stoichiometry and sensing muscles from conducting polymers. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, (22-23), 3719-3726.
17. Hillman, A. R.; Efimov, I.; Skompska, M., Dynamics of regioregular conducting polymer electrodes in response to electrochemical stimuli. *Faraday Discussions* **2002**, 121, 423-439.
18. Kanicki, J.; Lee, S. J.; Hong, Y.; Su, C. C., Optoelectronic properties of poly(fluorene) co-polymer light-emitting devices on a plastic substrate. *Journal of the Society for Information Display* **2005**, 13, (12), 993-1002.
19. Gross, M.; Muller, D. C.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K., Improving the performance of doped pi-conjugated polymers for use in organic light-emitting diodes. *Nature* **2000**, 405, (6787), 661-665.
20. Kranzelbinder, G.; Leising, G., Organic solid-state lasers. *Reports on Progress in Physics* **2000**, 63, (5), 729-762.

21. DiazGarcia, M. A.; Hide, F.; Schwartz, B. J.; McGehee, M. D.; Andersson, M. R.; Heeger, A. J., "Plastic" lasers: Comparison of gain narrowing with a soluble semiconducting polymer in waveguides and microcavities. *Applied Physics Letters* **1997**, 70, (24), 3191-3193.
22. Hide, F.; Schwartz, B. J.; Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J., Conjugated polymers as solid-state laser materials. *Synthetic Metals* **1997**, 91, (1-3), 35-40.
23. Frolov, S. V.; Ozaki, M.; Gellermann, W.; Vardeny, Z. V.; Yoshino, K., Mirrorless lasing in conducting polymer poly(2,5-dioctyloxy-p-phenylenevinylene) films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **1996**, 35, (10B), L1371-L1373.
24. Tessler, N.; Denton, G. J.; Friend, R. H., Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature* **1996**, 382, (6593), 695-697.
25. Tada, K.; Onoda, M., Nanostructured conjugated polymer films for electroluminescent and photovoltaic applications. *Thin Solid Films* **2005**, 477, (1-2), 187-192.
26. Brabec, C. J.; Padinger, F.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S., Realization of large area flexible fullerene - Conjugated polymer photocells: A route to plastic solar cells. *Synthetic Metals* **1999**, 102, (1-3), 861-864.
27. Qi, D. F.; Varahramyan, K.; Selmic, S., Photodetecting and electronic properties of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)-ethyl viologen dibromide blended thin film diodes. *Thin Solid Films* **2006**, 514, (1-2), 292-295.
28. Wu, H. B.; Huang, F.; Peng, J. B.; Cao, Y., High-efficiency electron injection cathode of Au for polymer light-emitting devices. *Organic Electronics* **2005**, 6, (3), 118-128.
29. Round, H. J., The electroluminescence of inorganic materials. *Electrical World* **1907**, 9, 309.
30. Antoniadis, H., Overview of OLED Display Technologies. In <http://www.ewh.ieee.org/soc/cpmt/presentations/cpmt0401a.pdf>, 2004.
31. Samsung vai dobrar produção de TVs OLED. *Info on line* 10/2007.

32. Nova tela flexível exibe 16 milhões de cores; <http://www.maracaju.news.com.br/geral/view.htm?id=75790>, 06/06/2007.
33. Nowak, O. *Os OLEDs (Organic Light-Emitting Diode - Diodos Orgânicos Emissores de Luz) ativos aproximam-se do mercado de telefones celulares*; WICHT TECHNOLOGY CONSULTING: 2006.
34. Cossello, R. F., Patentes requeridas e registradas 1990 a 2007. In 2007.
35. Shim, S., OLED market to grow 45% in 2006, says DisplayBank. In EETimes OnLine: 2007.
36. Jou, J. H.; Sun, M. C.; Chou, H. H.; Li, C. H., Efficient pure-white organic light-emitting diodes with a solution-processed, binary-host employing single emission layer. *Applied Physics Letters* **2006**, 88, (14).
37. Lee, R. H.; Lin, K. T.; Huang, C. Y., High red, green, and blue color purity electroluminescence from MEH-PPV and polyalkylfluorenes-based bright white polymer light emitting displays. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2007**, 45, (3), 330-341.
38. Watanabe, S.; Agata, Y.; Tanaka, D.; Kido, J., High-efficiency phosphorescent OLEDs using chemically doped layers. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2005**, 18, (1), 83-86.
39. Park, G. Y.; Kim, Y. S.; Ha, Y. K., Efficient red-emitting phosphorescent iridium(III) complexes of fluorinated 2.4-diphenylquinolines. *Thin Solid Films* **2007**, 515, (12), 5090-5094.
40. Vergeer, F. W.; Chen, X. D.; Lafolet, F.; De Cola, L.; Fuchs, H.; Chi, L. F., Ultrathin luminescent films of rigid dinuclear ruthenium(II) trisbipyridine complexes. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, (5), 625-632.
41. Jabbour, G.; Li, J.; Williams, E.; Haavisto, K., Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency. *Advanced Materials* **2007**, 19, (2), 197-202.
42. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B., Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **1990**, 347, 539-541.

43. Zeng, W. J.; Wu, H. B.; Zhang, C.; Huang, F.; Peng, J. B.; Yang, W.; Cao, Y., Polymer light-emitting diodes with cathodes printed from conducting Ag paste. *Advanced Materials* **2007**, 19, (6), 810-+.
44. Chou, H. L.; Lin, K. F.; Wang, D. C., Miscibility and luminescence properties of MEH-PPV/DPO-PPV polyblends. *Journal of Polymer Research* **2006**, 13, (1), 79-84.
45. Campoy-Quiles, M.; Etchegoin, P. G.; Bradley, D. D. C., On the optical anisotropy of conjugated polymer thin films. *Physical Review B* **2005**, 72, (4).
46. Schwartz, B. J.; Nguyen, T. Q.; Wu, J. J.; Tolbert, S. H., Interchain and intrachain exciton transport in conjugated polymers: ultrafast studies of energy migration in aligned MEH-PPV/mesoporous silica composites. *Synthetic Metals* **2001**, 116, (1-3), 35-40.
47. Xiao, Y.; Yu, W. L.; Pei, J.; Chen, Z. K.; Huang, W.; Heeger, A. J., Conjugated copolymers of 2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene and 2,5-dicyano-1,4-phenylenevinylene as materials for polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **1999**, 106, (3), 165-170.
48. Lee, H. J.; Johnson, A. R.; Kanicki, J., White LED based on polyfluorene copolymers blend on plastic substrate. *Ieee Transactions on Electron Devices* **2006**, 53, (3), 427-434.
49. Inaoka, S.; Roitman, D. B.; Advincula, R. C., Cross-linked polyfluorene polymer precursors: Electrodeposition, PLED device characterization, and two-site co-deposition with poly(vinylcarbazole). *Chemistry of Materials* **2005**, 17, (26), 6781-6789.
50. Ranger, M.; Leclere, M., Optical and electrical properties of fluorene-based pi-conjugated polymers. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1998**, 76, (11), 1571-1577.
51. Gill, R. E.; vanHutten, P. F.; Meetsma, A.; Hadziioannou, G., Synthesis and crystal structure of a cyano-substituted oligo(p-phenylenevinylene). *Chemistry of Materials* **1996**, 8, (6), 1341-1346.

52. Kim, D. Y.; Grey, J. K.; Barbara, P. F., A detailed single molecule spectroscopy study of the vibronic states and energy transfer pathways of the conjugated polymer MEH-PPV. *Synthetic Metals* **2006**, 156, (2-4), 336-345.
53. Birks, J. B., *Photophysics of aromatic molecules*. John Wiley & Sons Ltd: New York, 1970.
54. Huang, Y. F.; Shiu, Y. J.; Hsu, J. H.; Lin, S. H.; Su, A. C.; Peng, K. Y.; Chen, S. A.; Fann, W. S., Aggregate versus excimer emissions from poly(2,5-di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene). *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, 111, (14), 5533-5540.
55. Lakowicz, J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2 ed.; Plenum Publishing Corporation: 1999.
56. Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W.-P., Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, 60, (3), 781-850.
57. Cha, Y. H.; Furukawa, Y.; Tasumi, M.; Noguchi, T.; Ohnishi, T., Photoinduced infrared absorptions from conjugated polymers with nondegenerate ground states. *Chemical Physics Letters* **1997**, 273, (3-4), 159-163.
58. Lee, G. J.; Yu, S. K.; Kim, D.; Lee, J. I.; Shim, H. K., Spectroscopic Properties of Poly(1,4-Phenylenevinylene) and Poly(2-Methoxy-1,4-Phenylenevinylene). *Synthetic Metals* **1995**, 69, (1-3), 431-432.
59. Savvateev, V. N.; Tarabia, M.; Chayet, H.; Farragi, E. Z.; Cohen, G. B.; Kirstein, S.; Davidov, D.; Avny, Y.; Neumann, R., Space-charge limited current and electroluminescence in conjugated polymer-based LEDs. *Synthetic Metals* **1997**, 85, (1-3), 1269-1270.
60. Bohnenbuck, B.; von Hauff, E.; Parisi, J.; Deibel, C.; Dyakonov, V., Current-limiting mechanisms in polymer diodes. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (2).
61. Nguyen, T. P.; Chen, L. C.; Wang, X.; Huang, Z., Multilayer light emitting diodes using a PPV based copolymer. *Optical Materials* **1998**, 9, (1-4), 154-158.
62. Hide, F.; Yang, C. Y.; Heeger, A. J., Polymer diodes with a blend of MEH-PPV and conjugated polyquinoline. *Synthetic Metals* **1997**, 85, (1-3), 1355-1356.

63. Jiang, X. Z.; Liu, Y. Q.; Song, X. Q.; Zhu, D. B., Color-tunable polymeric light-emitting diodes based on blend of CN-PPV and PVK. *Synthetic Metals* **1997**, 91, (1-3), 311-313.
64. Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R.; Heeger, A. J., Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synthetic Metals* **1997**, 87, (2), 171-174.
65. Santos, L. F.; Faria, R. M.; Andrade, A. R. d.; Faria, G. C.; Amorin, C. A.; Mergulhão, S., Transition from dispersive to non-dispersive transport of holes in poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene) light-emitting diodes investigated by time of flight measurements. *Thin Solid Films* **2007**, in press.
66. Sworakowski, J.; Ulanski, J., Electrical properties of organic materials. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2003**, 99, 87-125.
67. Parker, I. D., Carrier Tunneling and Device Characteristics in Polymer Light-Emitting-Diodes. *Journal of Applied Physics* **1994**, 75, (3), 1656-1666.
68. Quan, S. Y.; Teng, F.; Wang, D. D.; Liu, D. A.; Xu, Z.; Wang, Y. S.; Xu, X. R., Charge carrier injection and transport in polymer blend films. *Solid State Communications* **2005**, 134, (4), 291-294.
69. Shi, Q. M.; Hou, Y. B.; Lu, J.; Jin, H.; Li, Y. B., Hole transport properties of MEH-PPV at different excitation wavelengths. *Chinese Physics Letters* **2006**, 23, (4), 950-952.
70. Shi, Q. M.; Hou, Y. B.; Lu, J.; Jin, H.; Li, Y. B.; Li, Y.; Sun, X.; Liu, J., Enhancement of carrier mobility in MEH-PPV film prepared under presence of electric field. *Chemical Physics Letters* **2006**, 425, (4-6), 353-355.
71. Chen, S. H.; Su, A. C.; Huang, Y. F.; Su, C. H.; Peng, G. Y.; Chen, S. A., Supramolecular aggregation in bulk poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules* **2002**, 35, (11), 4229-4232.
72. Cossiello, R. F.; Kowalski, E.; Rodrigues, P. C.; Akcelrud, L.; Bloise, A. C.; deAzevedo, E. R.; Bonagamba, T. J.; Atvars, T. D. Z., Photoluminescence and relaxation processes in MEH-PPV. *Macromolecules* **2005**, 38, (3), 925-932.

73. Kumar, P.; Misra, A.; Kamalasanan, M. N.; Jain, S. C.; Kumar, V., Charge transport through conducting organic poly(2-methoxy-5(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene). *Journal of Physics D-Applied Physics* **2007**, 40, (2), 561-565.
74. Ma, D.; Hummelgen, I. A.; Jing, X.; Hong, Z.; Wang, L.; Zhao, X.; Wang, F.; Karasz, F. E., Charge transport in a blue-emitting alternating block copolymer with a small spacer to conjugated segment length ratio. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87, (1), 312-316.
75. Fernandes, M. R.; Garcia, J. R.; Schultz, M. S.; Nart, F. C., Polaron and bipolaron transitions in doped poly(p-phenylene vinylene) films. *Thin Solid Films* **2005**, 474, (1-2), 279-284.
76. Petritsch, K.; Friend, R. H., Ultrathin organic photovoltaic devices. *Synthetic Metals* **1999**, 102, (1-3), 976-976.
77. Collison, C.; Tremaneeekarn, V.; Oldham, W. J.; Hsu, J. H.; Rothberg, L. J., Aggregation effects on the structure and optical properties of a model PPV oligomer. *Synthetic Metals* **2001**, 119, (1-3), 515-518.
78. Chang, R.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Liang, K. K.; Chiang, C. H.; Hayashi, M.; Yu, J.; Lin, S. H.; Chang, E. C.; Chuang, K. R.; Chen, S. A., Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chemical Physics Letters* **2000**, 317, (1-2), 142-152.
79. Muller, J. G.; Atas, E.; Tan, C.; Schanze, K. S.; Kleiman, V. D., The role of exciton hopping and direct energy transfer in the efficient quenching of conjugated polyelectrolytes. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, (12), 4007-4016.
80. Kazim, S.; Ali, V.; Zulfequar, M.; Haq, M. M.; Husain, M., Electrical transport properties of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] thin films doped with acridine orange dye. *Physica B-Condensed Matter* **2007**, 393, (1-2), 310-315.
81. Scott, J. C.; Carter, S. A.; Karg, S.; Angelopoulos, M., Polymeric anodes for organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **1997**, 85, (1-3), 1197-1200.
82. Grage, M. M. L.; Wood, P. W.; Ruseckas, A.; Pullerits, T.; Mitchell, W.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W.; Sundstrom, V., Conformational disorder and energy

migration in MEH-PPV with partially broken conjugation. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 118, (16), 7644-7650.

83. Wong, K. F.; Skaf, M. S.; Yang, C. Y.; Rossky, P. J.; Bagchi, B.; Hu, D. H.; Yu, J.; Barbara, P. F., Structural and electronic characterization of chemical and conformational defects in conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (26), 6103-6107.

84. Lin, H. C.; Sung, H. H.; Tsai, C. M.; Li, K. C., Synthesis and characterization of alternating fluorene-based copolymers containing diaryl- and non-substituted bithiophene units. *Polymer* **2005**, 46, (23), 9810-9820.

85. Lee, Y. Z.; Chen, X. W.; Chen, S. A.; Wei, P. K.; Fann, W. S., Soluble electroluminescent poly(phenylene vinylene)s with balanced electron- and hole injections. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (10), 2296-2307.

86. Shen, F. Z.; He, F.; Lu, D.; Xie, Z. Q.; Xie, W. J.; Ma, Y. G.; Hu, B., Bright and colour stable white polymer light-emitting diodes. *Semiconductor Science and Technology* **2006**, 21, (2), L16-L19.

87. Gong, X.; Ma, W. L.; Ostrowski, J. C.; Bazan, G. C.; Moses, D.; Heeger, A. J., White electrophosphorescence from semiconducting polymer blends. *Advanced Materials* **2004**, 16, (7), 615-+.

88. Al Attar, H. A.; Monkman, A. P.; Tavasli, M.; Bettington, S.; Bryce, M. R., White polymeric light-emitting diode based on a fluorene polymer/Ir complex blend system. *Applied Physics Letters* **2005**, 86, (12).

89. Nguyen, T. Q.; Wu, J. J.; Doan, V.; Schwartz, B. J.; Tolbert, S. H., Control of energy transfer in oriented conjugated polymer-mesoporous silica composites. *Science* **2000**, 288, (5466), 652-656.

90. Kim, T.-H.; Im, S. H.; Park, O. O., Enhanced electroluminescence and color purity in conjugated polymer with nano-porous morphology. *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 221114-221117.

91. Babel, A.; Jenekhe, S. A., Morphology and field-effect mobility of charge carriers in binary blends of poly(3-hexylthiophene) with poly [2-methoxy-5-(2-ethylhexoxy)-1,4-phenylenevinylene] and polystyrene. *Macromolecules* **2004**, 37, (26), 9835-9840.

92. Yu, G.; Nishino, H.; Heeger, A. J.; Chen, T. A.; Rieke, R. D., Enhanced Electroluminescence from Semiconducting Polymer Blends. *Synthetic Metals* **1995**, 72, (3), 249-252.
93. Iyengar, N. A.; Harrison, B.; Duran, R. S.; Schanze, K. S.; Reynolds, J. R., Morphology evolution in nanoscale light-emitting domains in MEH-PPV/PMMA blends. *Macromolecules* **2003**, 36, (24), 8978-8985.
94. Park, J. H.; Park, O. O.; Kim, J. K.; Yu, J. W.; Kim, Y. C., White light emission from a polymer bilayer by incomplete cascade energy transfer. *Current Applied Physics* **2006**, 6, (4), 640-643.
95. Kim, T. H.; Park, J. H.; Lee, T. W.; Park, O. O., Enhanced electroluminescence from a conjugated polymer/ionomer blend. *Polymer* **2004**, 45, (25), 8567-8571.
96. Hu, H. Q.; Li, J. Y.; Miao, B.; Han, Z. C., Linear and nonlinear phase decomposition in polymers. *Acta Polymerica Sinica* **2006**, (2), 193-208.
97. Tambasco, M.; Lipson, J. E. G.; Higgins, J. S., Blend miscibility and the Flory-Huggins interaction parameter: A critical examination. *Macromolecules* **2006**, 39, (14), 4860-4868.
98. Takeaki, A.; Hajime, T., Three-dimensional numerical simulations of viscoelastic phase separation: morphological characteristics. *Macromolecules* **2001**, 34, (12), 1953-1963.
99. Barlow, J. W.; Paul, D. R., Polymer blends and Alloys – a review of selected considerations. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, 21, (15), 985 – 996.
100. Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R., Role of Slow Phase-Separation in Assessing the Equilibrium Phase-Behavior of Pc Pmma Blends. *Polymer* **1991**, 32, (2), 272-278.
101. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer handbook*. 4 ed.; New York, 1993.
102. Hildebrand, J. H., *The solubility of Non-Electrolytes*. New York, 1936.
103. Hansen, C. M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. Second ed.; CRC Press: New York, 2007; p 542.
104. Krevelen, V., *Properties of Polymers*. 3 ed.; Elsevier: London, 1990.

105. Paul, D. R.; Barlow, J. W., A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer* **1984**, 25, (4), 487-494.
106. De Andrade, M. L.; Atvars, T. D. Z., Probing interchain interactions in emissive blends of poly [2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] with polystyrene and poly(styrene-co-2-ethylhexyl acrylate) by fluorescence spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17, (5), 1000-1013.
107. Hu, B.; Karasz, F. E., Interfacial effects in polymer LEDs. *Chemical Physics* **1998**, 227, (1-2), 263-270.
108. Ibbett, R. N., *NMR Spectroscopy of Polymers*. Blackie Academic & Professional: London, 1993; p 384.
109. Jung, H. J.; Park, Y. J.; Choi, S. H.; Hong, J. M.; Huh, J.; Cho, J. H.; Kim, J. H.; Park, C., Thin film fabrication of PMMA/MEH-PPV immiscible blends by corona discharge coating and its application to polymer light emitting diodes. *Langmuir* **2007**, 23, (4), 2184-2190.
110. Alam, M. M.; Tonzola, C. J.; Jenekhe, S. A., Nanophase-separated blends of acceptor and donor conjugated polymers. Efficient electroluminescence from binary polyquinoline/poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) and polyquinoline/poly(3-octylthiophene) blends. *Macromolecules* **2003**, 36, (17), 6577-6587.
111. Cossiello, R. F.; Akcelrud, L.; Atvars, D. Z., Solvent and molecular weight effects on fluorescence emission of MEH-PPV. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, 16, (1), 74-86.
112. Jeng, U.; Hsu, C.-H.; Sheu, H.-S.; Lee, H.-Y.; Inigo, A. R.; Chiu, H. C.; Fann, W. S.; Chen, S. H.; Su, A. C.; Lin, T.-L.; Peng, K. Y.; Chen, S. A., Morphology and Charge Transport in Poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) Films. *Macromolecules* **2005**, 38, (15), 6566-6574.
113. Chen, S. H.; Su, A. C.; Chou, H. L.; Peng, K. Y.; Chen, S. A., Phase Behavior and molecular aggregation in bulk poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules* **2004**, 37, (1), 167-173.
114. Watanabe, S.; Tanabe, M.; Kakimoto, M. A.; Imai, Y., Synthesis of New Ethynylene-Containing Aromatic Polyamides by Palladium-Catalyzed

Polycondensation of Aromatic Amide Monomers Having Terminal Ethynyl and Halogen Groups. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1994**, 32, (5), 987-991.

115. Yang, C. Y.; Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Heeger, A. J.; Cao, Y., Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers. *Polymer* **1998**, 39, (11), 2299-2304.

116. Conwell, E. M.; Perlstein, J.; Shaik, S., Interchain photoluminescence in poly(phenylene vinylene) derivatives. *Physical Review B* **1996**, 54, (4), R2308-R2310.

117. Lee, T. W.; Park, O. O., Effect of electrical annealing on the luminous efficiency of thermally annealed polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **2000**, 77, (21), 3334-3336.

118. Kong, F.; Zhang, S. Y.; Yang, C. Z.; Yuan, R. K., Interchain excited states in annealed poly [2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)p-phenylene vinylene] films. *Materials Letters* **2006**, 60, (29-30), 3887-3890.

119. Lu, S. L.; Mao, J. W.; Niu, J. F.; Zhu, Y. B., Influence of annealing on principal photovoltaic parameters of perylenetetracarboxylate/MEH-PPV solar cells. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* **2006**, 17, (12), 1025-1028.

120. Bagchi, D.; Menon, R., Conformational modification of conducting polymer chains by solvents: Small-angle X-ray scattering study. *Chemical Physics Letters* **2006**, 425, (1-3), 114-117.

121. Chen, S. H.; Su, A. C.; Han, S. R.; Chen, S. A.; Lee, Y. Z., Molecular aggregation and luminescence properties of bulk poly(2,5-di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules* **2004**, 37, (1), 181-186.

122. Nguyen, T. Q.; Schwartz, B. J.; Schaller, R. D.; Johnson, J. C.; Lee, L. F.; Haber, L. H.; Saykally, R. J., Near-field scanning optical microscopy (NSOM) studies of the relationship between interchain interactions, morphology, photodamage, and energy transport in conjugated polymer films. *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, (22), 5153-5160.

123. Zimerman, O. E.; Weiss, R. G., Pyrene Photochemistry in Solid n-Alkane Matrices: Comparisons with Liquid-Phase Reactions. *Journal of Physical Chemistry A* **1999**, 103, 9794-9804.
124. Samuel, I. D. W.; Crystall, B.; Rumbles, G.; Burn, P. L.; Holmes, A. B.; Friend, R. H., Time-Resolved Luminescence Measurements in Poly(P-Phenylenevinylene). *Synthetic Metals* **1993**, 54, (1-3), 281-288.
125. Samuel, I. D. W.; Rumbles, G.; Collison, C. J.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B., Picosecond time-resolved photoluminescence of PPV derivatives. *Synthetic Metals* **1997**, 84, (1-3), 497-500.
126. Xu, J. Q.; Luo, C. P.; Atvars, T. D. Z.; Weiss, R. G., Covalently-attached 1-pyrenylmethyl groups as a probe of temperature-dependent relaxation processes in polyethylene films. *Research on Chemical Intermediates* **2004**, 30, (4-5), 509-525.
127. Park, J. H.; Yu, H. Y.; Park, J. G.; Kim, B.; Lee, S. H.; Olofsson, L.; Persson, S. H. M.; Park, Y. W., Non-linear I-V characteristics of MEH-PPV patterned on sub-micrometer electrodes. *Thin Solid Films* **2001**, 393, (1-2), 129-131.
128. Park, J. G.; Kim, G. T.; Park, J. H.; Yu, H. Y.; McIntosh, G.; Krstic, V.; Jhang, S. H.; Kim, B.; Lee, S. H.; Lee, S. W.; Burghard, M.; Roth, S.; Park, Y. W., Quantum transport in low-dimensional organic nanostructures. *Thin Solid Films* **2001**, 393, (1-2), 161-167.
129. Kim, J. S.; Ho, P. K. H.; Murphy, C. E.; Friend, R. H., Phase separation in polyfluorene-based conjugated polymer blends: Lateral and vertical analysis of blend spin-cast thin films. *Macromolecules* **2004**, 37, (8), 2861-2871.
130. Li, S.; Kang, E. T.; Ma, Z. H.; Tan, K. L., XPS investigation of electrode/polymer interfaces of relevance to the phenylene vinylene polymer-based LEDs. *Surface and Interface Analysis* **2000**, 29, (2), 95-107.
131. Atreya, M.; Li, S.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Ma, Z. H.; Tan, K. L., In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of interactions of evaporated metals with poly(p-phenylene vinylene) and its ring-substituted derivatives. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1999**, 17, (3), 853-861.
132. Nguyen, T. P.; Ip, J.; Renaud, C.; Huang, C. H.; Guillen, C.; Herrero, J., Study of the interface formed between poly (2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene

vinylene) and indium tin oxide in top emission organic light emitting diodes. *Applied Surface Science* **2006**, 252, (24), 8388-8393.

133. de Jong, M. P.; Simons, D. P. L.; Reijme, M. A.; van Ijzendoorn, L. J.; van der Gon, A. W. D.; de Voigt, M. J. A.; Brongersma, H. H.; Gymer, R. W., Indium diffusion in model polymer light-emitting diodes. *Synthetic Metals* **2000**, 110, (1), 1-6.

134. Qu, C.; Xu, Z.; Zhang, F. J.; Teng, F.; Xu, X. R., Spectral properties and frequency response of solid state cathodoluminescence based on MEH-PPV. *Journal of Luminescence* **2007**, 122, 720-722.