

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

PAULO WILMAR BARBOSA MARQUES

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO
COPOLÍMERO POLIFLUORENO-CARBAZOL E
APLICAÇÕES ELETRO-ÓPTICAS**

Maio de 2009

**PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO
COPOLÍMERO POLIFLUORENO-CARBAZOL E
APLICAÇÕES ELETRO-ÓPTICAS**

Paulo Wilmar Barbosa Marques

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cury

Dissertação apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS,
como requisito parcial para a obtenção do grau de
MESTRE EM CIÊNCIAS.

Maio de 2009

Aos meus amigos e colegas,
e aos meus pais,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo dom da vida.
- À Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e ao Departamento de Física de ambas, pela oportunidade de realizar o curso.
- A Capes, pela bolsa concedida.
- Ao Professor Luiz Alberto Cury pela brilhante orientação, pelos ensinamentos, amizade e paciência. Cury, muito obrigado pela confiança.
- À minha colega Ive Silvestre, por sua ajuda essencial para a realização deste trabalho e pelas conversas, dúvidas e soluções durante os experimentos.
- À Andreza Germana que, muito ajudou nos experimentos e nesta dissertação e, me incentivou bastante para realizar este trabalho.
- Ao professor José Ricardo de Sousa, que possibilitou este convênio UFAM - UFMG.
- Ao Professor Anderson Dias da Universidade Federal de Ouro Preto, pela aquisição dos espectros Raman, ao Professor Roberto Luiz Moreira pelos espectros de infravermelho, ao professor Bernardo R. A. Neves, pelas medidas de AFM, vocês muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.
- Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFAM e da UFMG, pela colaboração e conhecimentos transmitidos.
- A todos da Física, em especial ao Marcelo Valadares, que tirou nossas dúvidas sobre o funcionamento dos aparelhos que nos ajudaram muito nos experimentos e pelos momentos de descontração.

- Aos meus amigos Deniz e Andréa dos Santos Mota, que me incentivaram e me ajudaram muito no desenvolvimento do curso, o que me possibilitou este trabalho.
- À minha prima e irmã Dionéia que sempre foi um bom exemplo para mim, a ela, os meus agradecimentos por todos os ensinamentos.
- Em memória de Francisca Pereira da Silva, que me ensinou os valores da vida e a importância de viver plenamente. Muito obrigado por tudo.
- A Ana Paula pelo seu carinho e dedicação.
- Agradeço ainda, sem citar nomes, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A Emissão de borda em guias de onda de filmes finos do copolímero conjugado poli[(9,9-diexilfluoreno-2,7-diil)-co-(9-etilcarbazol-2,7-diil)] (PDHF - ECZ), excitados por uma tira-laser, é obtida para diferentes distâncias X de uma região não iluminada pelo laser até a borda do filme. Estas medidas nos permitiram estudar a formação das bandas vibrônicas nos espectros de fotoluminescência em diferentes condições de espalhamento e/ou de autoabsorção da luz emitida. Os espectros de fotoluminescência também foram obtidos em diferentes temperaturas na configuração óptica de excitação-emissão a 45° , antes e depois da termalização dos filmes. A análise de Franck-Condon das bandas vibrônicas, nestas duas configurações experimentais, permitiu-nos obter os fatores de Huang-Rhys dos modos vibracionais efetivos envolvidos. Nossos estudos mostram que quanto maior o processo de espalhamento e/ou autoabsorção dentro do material maior é a interação do elétron com os modos vibracionais de menor energia. Uma banda verde aparece nos espectros de fotoluminescência depois da termalização das amostras. Esta mesma banda verde foi observada nos espectros de eletroluminescência. A emissão desta banda satura mais rapidamente com o aumento da potência do laser que a emissão natural no azul do PDHF-ECZ. Considerando-se que a banda verde provém dos estados finais de emissão devido aos seguimentos de maior comprimento de conjugação em uma estrutura de agregados mais ordenada, a sua saturação mais acelerada seria esperada. Além do que, modos vibracionais diferenciados dentro dessa região de agregados poderiam contribuir

como vias não-radiativas para a relaxação dos elétrons opticamente excitados. Outro fato que corrobora a formação de agregados após o tratamento térmico da amostra é o desvio para maiores comprimentos de onda (red-shift) observado na emissão da banda verde com o decréscimo da temperatura e também com o aumento da tensão na eletroluminescência. Um maior coeficiente de absorção é observado para o filme depois da termalização. Em nossa interpretação consideramos um mecanismo de transferência de energia devido à migração de éxcitons através dos estados excimers dentro dos agregados, formados após o recozimento do filme. Nossos resultados favorecem a suposição de que a origem da banda verde está mais relacionada à emissão de estados excimers delocalizados dentro dos agregados mais ordenados, do que a emissão de estados localizados devido à formação de defeitos do tipo fluorenona nos monômeros de polifluoreno.

ABSTRACT

Edge waveguided emission of poly[(9,9-dihexylfluorene-2,7-diyl)-co-(9-ethylcarbazol-2,7-diyl)] conjugated copolymer thin film excited by a laser stripe is acquired at different X-distances from the illuminated laser stripe to the edge. This enabled us to study the formation of the vibronic bands in the photoluminescence spectra at different scattering and/or self-absorption conditions of the emitted light. The photoluminescence spectra were also acquired at different temperatures at 45° optical setup configuration before and after annealing. The Franck-Condon analysis of the vibronic bands in the photoluminescence enable us to obtain the Huang-Rhys factors of the effective vibrational modes involved. Our studies show that the higher the scattering and/or self-absorption processes inside the material the higher is the electron interaction with vibrational modes of lower energy. A greenish band emission appears in the photoluminescence spectra after annealing. This same greenish band has been observed in the electroluminescence spectra. The greenish emission saturates faster than the blue one with increasing laser power. Considering the greenish band comes from the final states emission due to the higher conjugation length segments in a more ordered aggregate structure its faster saturation would be expected. This is corroborated by the red shift of the greenish emission observed in the spin-coated film with decreasing temperature and also in the electroluminescence with increasing voltage. A higher self-absorption coefficient is observed for the electronic blue peak after annealing. This would indicate a relatively higher energy transfer

mechanism due to exciton migration through excimer states in the aggregates formed after annealing. Thus, our overall results favors the assumption that the origin of the greenish band is related to the emission of excimer states in the more ordered aggregates formed in the copolymer structure after annealing than localized fluorenone π - π^* transitions.

CONTEÚDO

Resumo	iv
Abstract	vi
1 Introdução	1
2 Discussão teórica sobre o sistema π-conjugado e suas características fotofísicas.	7
2.1 Introdução	7
2.2 Sistema π -conjugado	8
2.3 Processos ópticos em polímeros semicondutores	15
2.3.1 Processos radiativos e não-radiativos em polímeros . . .	16
2.3.2 Espectros de emissão e absorção	20
2.4 Diodos poliméricos emissores de luz	23
2.5 Dependência do comprimento de conjugação do polímero com a temperatura	25
2.6 Modelo de emissão de Franck-Condon	26
3 Amostras, detalhes experimentais e resultados	29
3.1 Introdução	29

3.2	Amostras	30
3.2.1	Filmes Finos	30
3.2.2	PLEDs	33
3.3	Detalhes experimentais	36
3.4	Resultados e discussões	41
4	Conclusões Gerais	63
	Bibliografia	66

Introdução

Materiais poliméricos estão, na maioria das vezes, correlacionados a substâncias com características dielétricas e que são utilizadas, entre outras, na isolamento de cabos e fios elétricos, peças automotivas, embalagens, borrachas e até mesmo na indústria de cosméticos.

Entretanto, este panorama começou a mudar quando, em meados dos anos 70, o professor Ideke Shirakawa da Universidade de Takusa recebeu em seu laboratório um estudante chamado Chuang-Kang Chiang não muito familiarizado com o idioma japonês. Shirakawa transcreveu uma rota para que o aluno sintetizasse um polímero denominado poliacetileno (Figura 1.1). Não compreendendo corretamente Shirakawa, o aluno adicionou uma quantidade 1000 vezes maior de catalisador do que o recomendado na rota de síntese. O resultado foi um filme polimérico que brilhava como prata. Shirakawa achou aquilo interessante, mas acabou reservando o material para futuras análises.

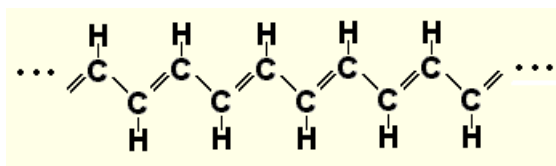


Figura 1.1: Estrutura do *trans*-Poliacetileno.

Algum tempo depois, o Prof. Dr. Alan MacDiarmid da Universidade da Pensilvânia encontra Shirakawa em uma conferência no Japão, toma conhecimento dos polímeros “metálicos” sintetizados pelo grupo de Shirakawa e o convida para visitar seu laboratório nos Estados Unidos. Após realizarem alguns experimentos notaram que a oxidação do novo polímero por adição de iodo aumentava sua condutividade cerca de 10 milhões de vezes, atingindo valores semelhantes aos dos metais. Decidiram consultar o Prof. Dr. Alan Heeger então na Universidade da Pensilvânia, um dos maiores especialistas na área de física da matéria condensada. A conclusão foi que em 1977, os três pesquisadores assinaram um artigo [1], onde publicaram a descoberta deste novo material. Com este trabalho, os três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química de 2000 [2]. Esta descoberta gerou, até então, um inimaginável leque de aplicações, sendo que inúmeros artigos foram publicados baseado nos trabalhos pioneiros de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid.

Uma das vertentes que se abriu após os trabalhos pioneiros dos laureados foi a dos polímeros conjugados emissores de luz (PLED) [3-12] os quais apresentam a propriedade de emitir luz quando excitados por algum agente externo, como voltagem, corrente elétrica ou radiação eletromagnética [12].

Dentre os primeiros polímeros emissores de luz que apareceram, a classe de derivados do poliparafenileno de vinileno (PPV) (Figura 1.2) foi a que mais se destacou, pela sua intensa luminescência e uma região de energia proibida (“band gap”) de aproximadamente 2.2 eV , emitindo uma luz alaranjada [6, 13-20]. Esta classe de polímeros emissores de luz (PPV) se destacou principalmente após o trabalho pioneiro do Dr. Jeremy Burroughes e Prof. Dr. Richard Friend, ambos da Universidade de Cambridge, Inglaterra [6]. Neste trabalho, foi reportado o primeiro dispositivo do tipo diodo a base de

polímero luminescente, no caso o PPV, que emitiu luz ao ser excitado por um campo elétrico externo [6]. Este trabalho abriu uma enorme possibilidade de aplicação dos dispositivos, especialmente na indústria eletro/optoeletrônica. Para se ter uma idéia do impacto deste trabalho na comunidade científica, até o início de 2009 o trabalho foi citado cerca de 5800 vezes.

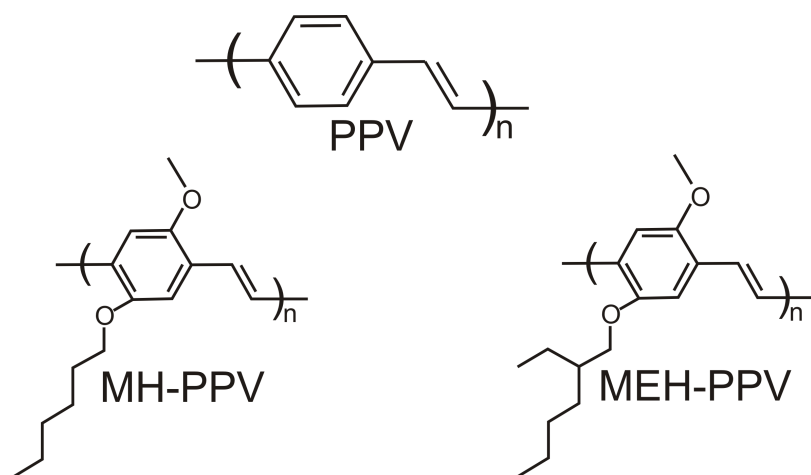


Figura 1.2: Estrutura molecular do PPV e dois de seus derivados.

Entretanto, alguns dos principais problemas enfrentados pelos pesquisadores da área foram a facilidade com que os polímeros degradavam, seja devido à exposição do material à luz, principalmente ultra-violeta, e devido à exposição do material a um ambiente rico em oxigênio o que ocasionava a perda das propriedades desejáveis por foto-oxidação [21-25] e, também, a dificuldade de obter polímeros com bandas de energia proibida, correspondendo às emissões nas cores azul e violeta. Uma grande corrida se iniciou em busca de polímeros mais estáveis e eficientes que os da família do PPV. Dentre as classes que surgiram, a família dos polifluorenos (PF) é a mais utilizada atualmente (Figura 1.3), tendo apresentado grande sucesso nas aplicações em optoeletrônica [26-38]. De fato, a grande maioria dos trabalhos atuais que

descrevem avanços no processamento e durabilidade da camada emissiva de diodos poliméricos emissores de luz (PLED) reportam o uso de polifluorenos e seus derivados [39-46]. Os polifluorenos, além de apresentarem alta eficiência de emissão no azul, apresentam a facilidade de serem sintetizados de modo a formar copolímeros com outros polímeros emissores de luz, por exemplo o PPV, podendo assim emitir em toda a faixa do visível [41, 43].

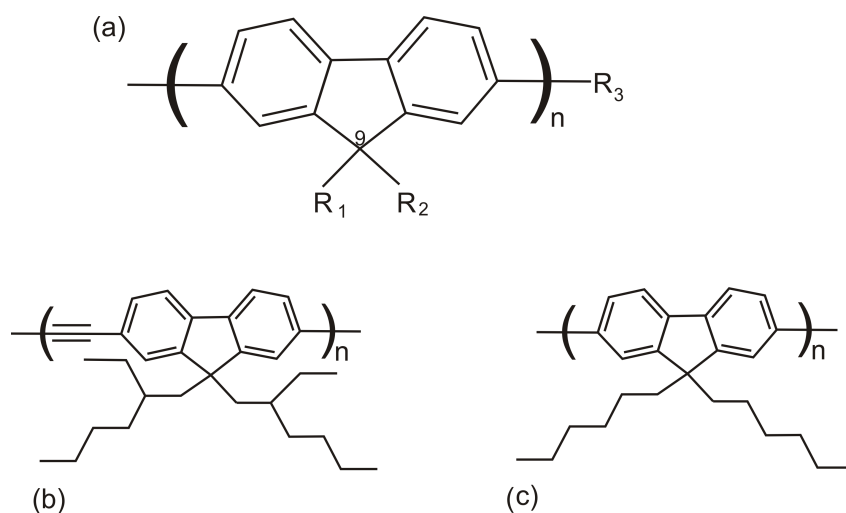


Figura 1.3: Exemplos de polifluorenos: (a) Estrutura química do polifluoreno apresentando diferentes terminações R_1 , R_2 e R_3 ; (b) do poli(2,7-9,9-di-2-etilxilfluorenilenoetilino) e (c) poli(9,9-diethylfluoreno).

Entretanto, mesmo com o enorme avanço tanto nas sínteses de polímeros luminescentes, como também na forma de processamento da camada ativa de dispositivos, ainda há muito a ser feito e compreendido. Em especial, procura-se entender a correlação entre as alterações morfológicas, estruturais e dinâmicas das cadeias poliméricas com suas propriedades ópticas e elétricas [47-57].

Neste contexto, este trabalho visa utilizar um conjunto de técnicas para um estudo das propriedades ópticas de filmes do poli[(9,9-diethylfluoreno-2,7-

diil)-co-(9-etilcarbazol-2,7-diil)] com interesse na formação e evolução de suas bandas vibrônicas através da análise de Franck-Condon [58] que ajusta os espectros de fotoluminescência (PL) para obter, assim, o comportamento dos fatores de Huang-Rhys dos principais modos vibracionais que efetivamente participam na formação das bandas vibrônicas. Em particular, serão estudadas as emissões de borda em guias de ondas de filmes finos, variando uma distância X , que corresponde a uma distância não-iluminada desde a área excitada pelo laser, longe da borda, até a borda do filme. Nesta distância X não iluminada, por onde viaja a luz no guia de onda, é imposta a ela efeitos de espalhamento e/ou de auto-absorção com consequências diretas na formação das bandas vibrônicas.

Depois de sofrer um tratamento térmico as amostras passam a apresentar uma nova banda de emissão na região do verde, em torno de $538nm$, no espectro de fotoluminescência (PL). Esta mesma banda também aparece no espectro de eletroluminescência (EL) que, no entanto, deve estar mais ligada à ação de campos elétricos aplicados. A origem desta banda em polifluorenos foi investigada por diferentes grupos e algumas hipóteses tem sido propostas [59]. Através das medidas de PL, EL, absorção, espectroscopias Raman e de infravermelho, além, das medidas de microscopia de força atômica (AFM), antes e depois do tratamento térmico, possibilitaram uma discussão sobre a origem desta banda verde nos filmes estudados.

As análises de nossos resultados experimentais indicam fortemente que a origem desta banda verde é devido à emissão de luz a partir de estados de excimers, que correspondem a estados de éxcitons delocalizados em regiões de alto agregamento de moléculas, com alto ordenamento conformacional na estrutura polimérica. Esta interpretação, contrária à outras interpretações baseadas na formação de defeitos tipo fluorenona nos monômeros de fluorenos

da cadeia polimérica [60-63], induzidos por foto-oxidação, foi proposta por não termos observado nenhum resultado que indicasse a presença de oxigênio quimicamente ligado em nossas amostras.

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos, sendo o primeiro esta introdução. O segundo trata de uma discussão teórica a respeito dos polímeros conjugados. No terceiro capítulo, apresentaremos as principais técnicas utilizadas e os resultados obtidos no estudo dos filmes finos do copolímero conjugado PDHF-ECZ. O quarto capítulo é reservado para as conclusões gerais deste trabalho.

Discussão teórica sobre o sistema π -conjugado e suas características fotofísicas.

2.1 Introdução

Incidindo-se luz sobre uma molécula de polímero conjugado, dependendo da frequência de radiação eletromagnética, um fóton pode ser absorvido, levando-a para um estado excitado de não-equilíbrio com sua vizinhança. A relaxação deste estado molecular excitado de não-equilíbrio para o estado fundamental, no qual a molécula se encontrava antes da absorção do fóton pode ocorrer através de vários processos, radiativos (emissão de luz) e não radiativos (emissão de fonôn). Neste capítulo, serão discutidos os processos fotofísicos que podem ocorrer em sítios (cromóforos) absorvedores e emissores de radiação nos chamados sistemas π -conjugados, bem como a influência da temperatura no comportamento destes sítios nestes sistemas.

2.2 Sistema π -conjugado

Polímeros são macromoléculas formadas a partir da repetição de unidades fundamentais chamadas monômeros que são formados em sua grande maioria por átomos de carbono e hidrogênio, o que lhes confere a classificação de materiais orgânicos. É comum encontrar também, com certa frequência, como é o caso neste trabalho, elementos como nitrogênio, oxigênio e halogênios ligados a esses monômeros. A riqueza desta classe de materiais vem do fato de que pequenas alterações nas estruturas de seus monômeros podem resultar em grandes modificações de suas propriedades físicas e químicas.

Polímeros conjugados são caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples entre os átomos de carbono presentes em seus monômeros. Na Figura 2.1, mostram-se alguns monômeros de polímeros conjugados muito utilizados. Em todos, podem ser observadas as ligações duplas e simples alternadas.

O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado n é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica. Este conceito tem uma enorme influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados.

De forma geral, o comportamento eletrônico nos materiais pode ser descrito através do diagrama de bandas de energia mostrado na Figura 2.2, onde se encontram as três classes de materiais:

- condutores: em que não há separação entre as bandas de valência e de condução;
- isolantes: quando o gap (separação entre as bandas) é maior que 3 eV ;
- semicondutores: em que o gap é de, no máximo, 3 eV .

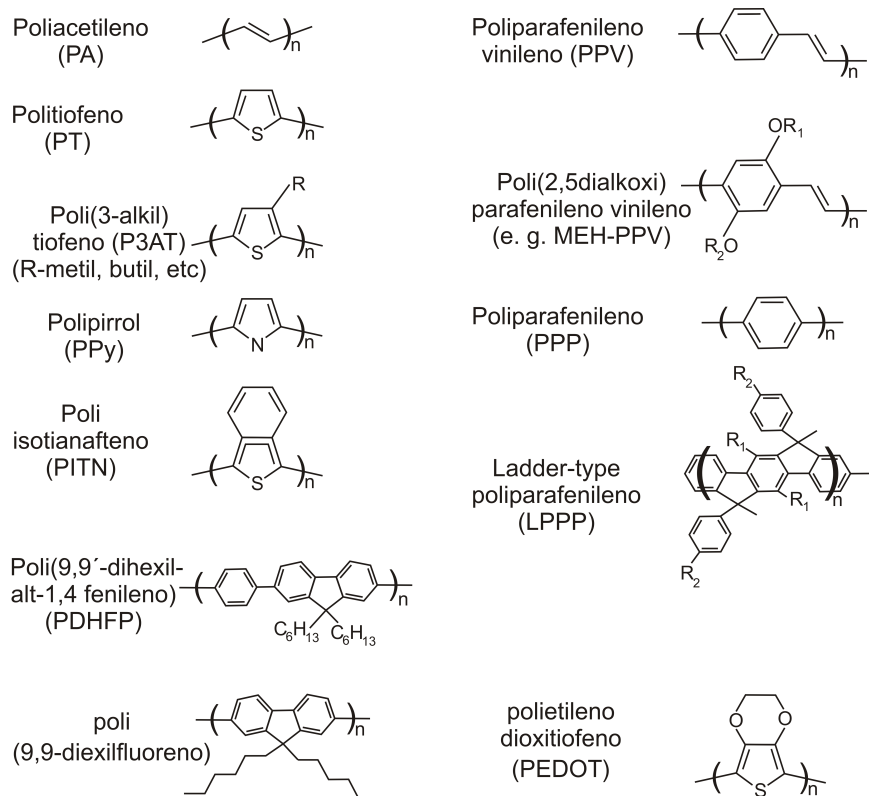


Figura 2.1: Monômeros de alguns polímeros semicondutores. Em todos, podemos observar a alternância entre ligações duplas e simples.

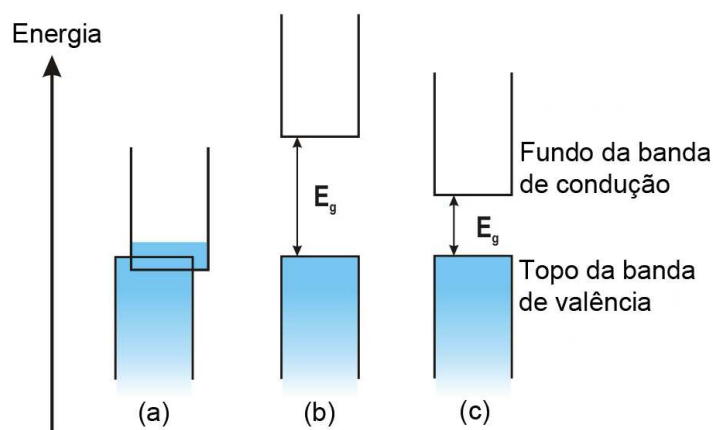


Figura 2.2: Diagrama de bandas de energia, ilustrando o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução para materiais condutores (a), isolantes (b) e semicondutores (c).

Para se entender um sistema conjugado é necessário compreender primeiramente como o átomo de carbono comporta-se em ligações químicas. Em seu estado fundamental o átomo de carbono possui a configuração $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Os elétrons $1s$ localizam-se mais próximos ao núcleo e os elétrons $2s$ e $2p$ são mais externos e chamados “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono podem sofrer hibridização do tipo sp , sp^2 ou sp^3 ; a mais comum é a hibridização sp^3 , em que se formam quatro orbitais híbridos sp^3 . Portanto, os quatro elétrons participam de ligações covalentes simples, ou ligações σ , formadas quando os orbitais se sobrepõem a outros orbitais sp^3 de outros átomos. Um exemplo pode ser visto na Figura 2.3 (a), em que é representada uma molécula de metano, com quatro ligações σ entre o átomo de carbono e os quatro átomos de hidrogênio.

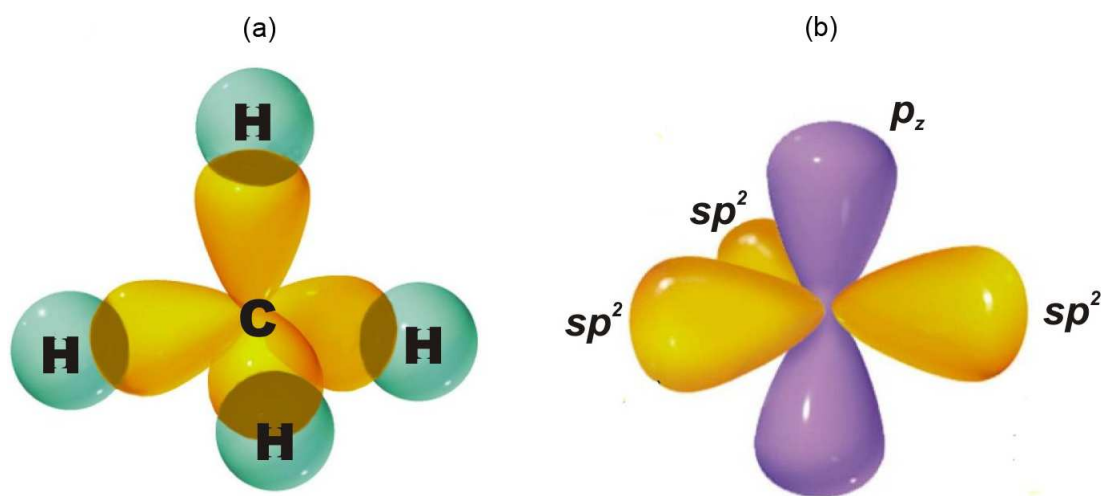


Figura 2.3: Ilustrações dos tipos de hibridização possíveis para o átomo de carbono na formação de polímeros conjugados: (a) sp^3 , com quatro orbitais híbridos formando apenas ligações σ e (b) sp^2 , com a formação de três orbitais híbridos e a permanência de um orbital p_z , disponível para formação de ligação π .

Nos polímeros semicondutores, ocorre também a hibridização do tipo sp^2 . Neste caso, há a formação de três orbitais híbridos sp^2 e um dos orbitais p_z permanece inalterado. Na Figura 2.3 (b) é mostrado um átomo de carbono com este tipo de hibridização. A sobreposição entre os orbitais p_z de átomos vizinhos dá origem a uma ligação π . A presença de uma ligação σ e uma π dá origem a uma ligação dupla entre os átomos de carbono, visto na Figura 2.4.

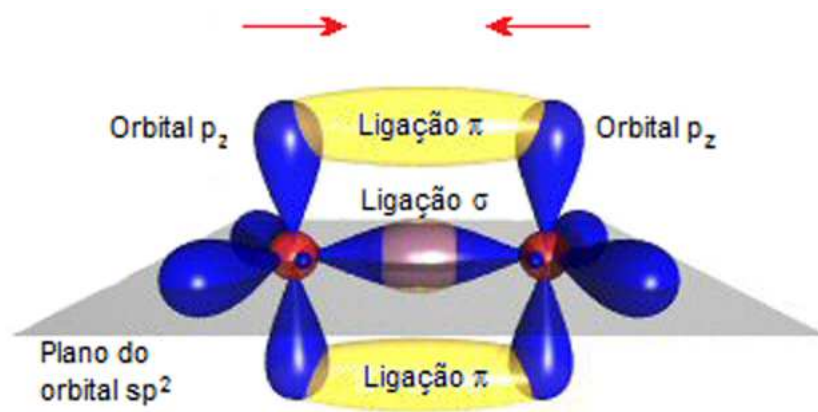


Figura 2.4: Esquema da formação de uma ligação dupla (σ e π) entre dois átomos de carbono sp^2 .

Os elétrons das ligações σ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes e estão localizados entre dois núcleos adjacentes. No caso dos polímeros conjugados, os elétrons π formam ligações fracas e delocalizadas, se estendendo por toda a cadeia polimérica. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância das ligações simples σ e duplas (σ e π) que caracterizam um polímero conjugado.

A delocalização apresentada pelos orbitais π (estados de valência) e π^* (estados de condução) faz com que esses estados se estendam por todo o monômero, e portanto, por toda a cadeia polimérica como se fossem bandas de energia. Na Figura 2.5, ilustramos este efeito em uma molécula de benzeno.

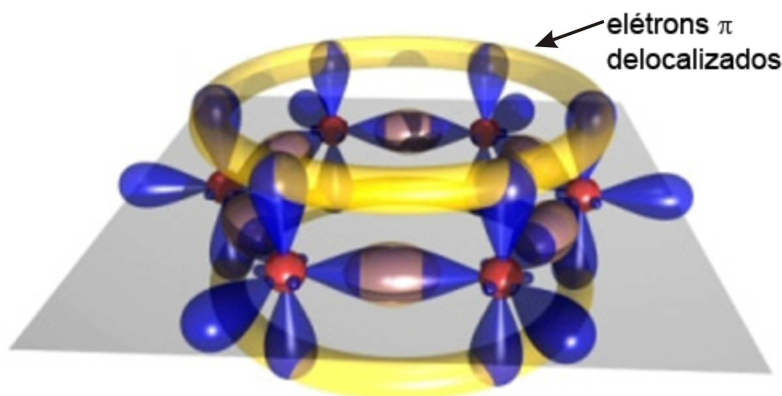


Figura 2.5: Representação da delocalização dos elétrons nos orbitais π e π^* para uma molécula de benzeno.

A superposição das funções de onda dos orbitais pode ser construtiva ou destrutiva, cujo resultado são orbitais ligantes (σ) e (π) e antiligantes (σ^*) e (π^*). A diferença em energia entre o orbital molecular não-ocupado de menor energia (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*), ou melhor, a diferença entre os orbitais antiligante e ligante, é bem maior para os orbitais σ , com isso, se tornam ligações mais fortes.

Para efeito do que foi dito acima, a Figura 2.6 [64], mostra o diagrama de energia da molécula diatômica de carbono (Figura 2.4), no qual aplicou-se a regra de Hund, que consiste em colocar elétrons, da camada de valência, em cada orbital atômico sp^2 e p_z . Por esta regra, os elétrons devem ter a mesma energia em cada lado do diagrama e, só depois se procede o seu emparelhamento nos orbitais moleculares que devem seguir a ordem crescente de suas energias, respeitando o princípio da exclusão de Pauli. Assim, é possível observar que a diferença de energia entre os orbitais σ^* antiligante e o σ ligante é maior que a diferença de energia entre os orbitais antiligante π^* e ligante π , indicando que as ligações π são mais fracas que as ligações σ .

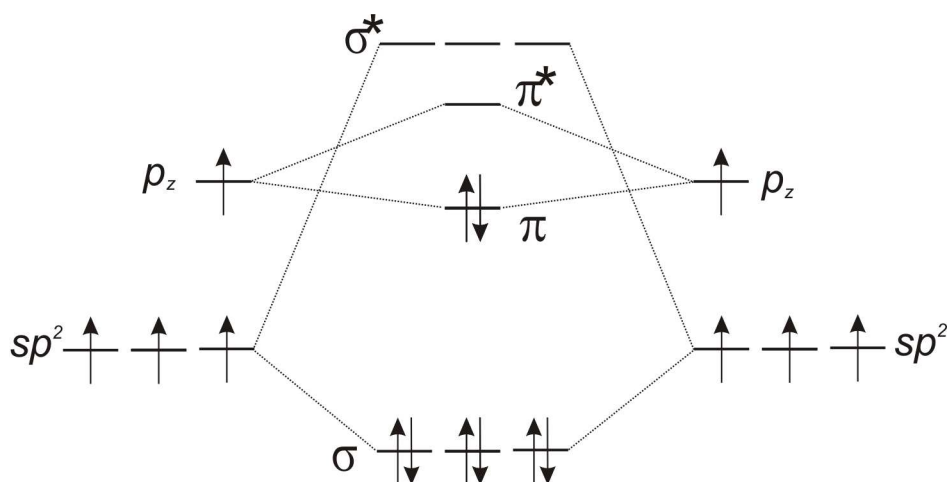


Figura 2.6: Diagrama de energia dos orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos sp^2 .

A força da ligação é diretamente proporcional ao grau de superposição dos orbitais atômicos, isto é, quanto maior a superposição mais forte a ligação. Existem dois casos bem distintos, quando os orbitais se superpõem e interferem entre si construtivamente ou quando se superpõem e interferem entre si destrutivamente. No primeiro caso, a combinação linear dos orbitais acarreta numa diminuição da energia com a aproximação dos núcleos, pois há um acúmulo da densidade eletrônica entre os núcleos e o elétron interage muito com ambos os núcleos, fazendo com que a energia da molécula seja mais baixa que a energia dos átomos separados, ocorrendo à formação de um orbital ligante. No segundo caso, a combinação linear acarreta num aumento da energia, ou seja, uma diminuição da densidade eletrônica entre os núcleos contribuindo para uma redução na coesão dos núcleos, ocorrendo a formação de um orbital molecular antiligante.

Os orbitais ligantes π ocupados formam os estados de valência, enquanto os orbitais antiligantes π^* formam os estados de condução [65]. A diferença em energia LUMO - HOMO, ou seja, $E^{\pi^*} - E^{\pi}$, é definida como o gap do

material. Essa diferença, para os polímeros conjugados, está entre 2 eV e 3 eV (região visível do espectro eletromagnético), classificando-os como materiais semicondutores (Figura 2.2), e conferindo-lhes um grande potencial para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Filmes poliméricos podem ser descritos como um conjunto de moléculas com segmentos de diferentes comprimentos de conjugação n , intercalados por partes não-conjugadas. Definimos o comprimento efetivo de conjugação como um valor médio obtido a partir de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação [66, 67]. Esta distribuição dos segmentos conjugados é determinada por “defeitos” químicos na cadeia principal como exemplo: impurezas, torções conformacionais da molécula conjugada (não planaridade), inclusão de segmentos saturados ou não conjugados, isômeros *cis*, quebra da ligação pela adição de outros monômeros, etc.. Um exemplo de incorporação de defeito é mostrado na Figura 2.7, em que o monômero do polifluoreno sofre oxidação, o chamado defeito fluorenona .

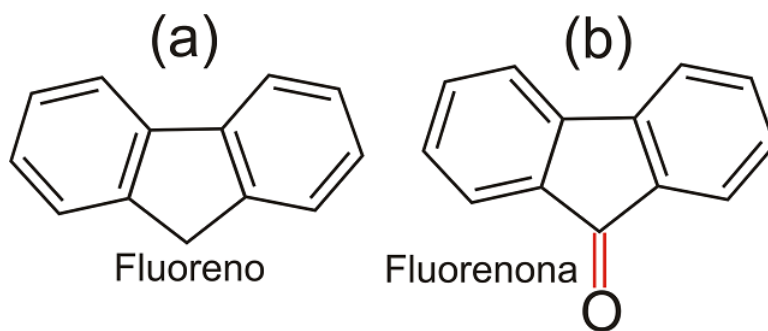


Figura 2.7: Exemplo de um defeito na conjugação do monômero do fluoreno. A ligação dupla dos hidrogênios indicada em (a) sofre oxidação devido a adição de átomos de oxigênio (b).

2.3 Processos ópticos em polímeros semicondutores

Uma maneira de analisar os polímeros conjugados é através de um modelo de poços quânticos, neste modelo, cada segmento conjugado corresponde a um poço de potencial, cuja largura é dada pelo número de monômeros que se repetem na cadeia polimérica sem que haja quebra de conjugação.

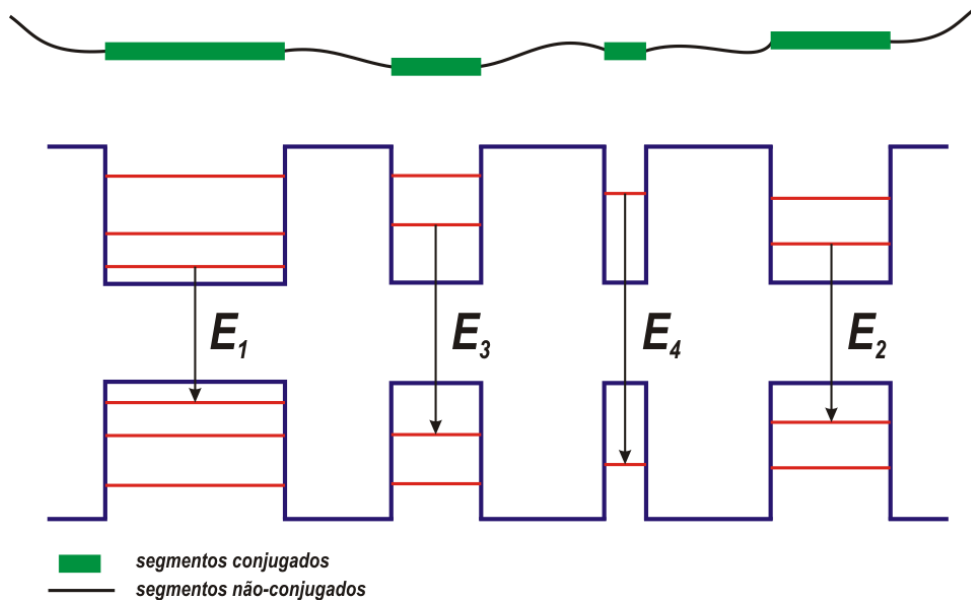


Figura 2.8: Representação de parte de uma cadeia polimérica em que os segmentos conjugados são representados por poços de potencial. Podemos observar que os segmentos de maior conjugação são representados por poços de maior largura. Estes, portanto, apresentam níveis de energia mais baixos, o que acarreta menores energias da transição óptica interbandas: $E_1 < E_2 < E_3 < E_4$.

A Figura 2.8, mostra parte de uma cadeia polimérica com alguns segmentos conjugados e não-conjugados de diferentes tamanhos e sua representação no modelo de poços quânticos. Uma vez determinadas as larguras dos poços

pelo comprimento de conjugação de cada segmento, associamos os segmentos de maior conjugação com níveis energéticos de menor energia. Portanto, este modelo é baseado na existência de estados eletrônicos localizados apenas nos segmentos conjugados. Sendo assim, as funções de onda dos elétrons e dos buracos devem satisfazer as mesmas condições de contorno estabelecidas para poços quânticos formados por heterojunções de semicondutores inorgânicos [68], o que propicia a existência de níveis de energia discretos dentro de cada poço, na direção perpendicular a este. O resultado final é uma modulação no gap do polímero ao longo de toda a cadeia, que faz com que os espectros de absorção desses materiais sejam bastante largos.

2.3.1 Processos radiativos e não-radiativos em polímeros

A emissão de luz por um material é governada pelas probabilidades de ocorrência de processos radiativos e não-radiativos. Para o caso de filmes contendo moléculas, esses processos se dividem em intramoleculares e intermoleculares. A excitação de um elétron da Banda de Valência para a Banda de Condução produz no sistema um estado excitado, o elétron excitado deixa uma vacância ou buraco, um centro carregado positivamente, na banda de valência. Os pares elétrons-buracos, a princípio, estão ligados pelo potencial Coulombiano formando um éxciton e é a recombinação destes éxcitons que resulta numa emissão luminescente. O tempo de recombinação de éxcitons é relativamente curto. No entanto, outros mecanismos não-radiativos mais rápidos e, que competem com os processos radiativos, podem efetivamente ocorrer, levando à relaxação de estados excitônicos por vias não-radiativas.

O estado fundamental das moléculas orgânicas é um estado singleto S_0

[69]. A excitação de um elétron ocorre com a conservação do spin, com isso os estados excitados são também singletos S_n e, vários processos intramoleculares são possíveis, sendo representados no diagrama de Jablonski [70, 71] mostrado na Figura 2.9.

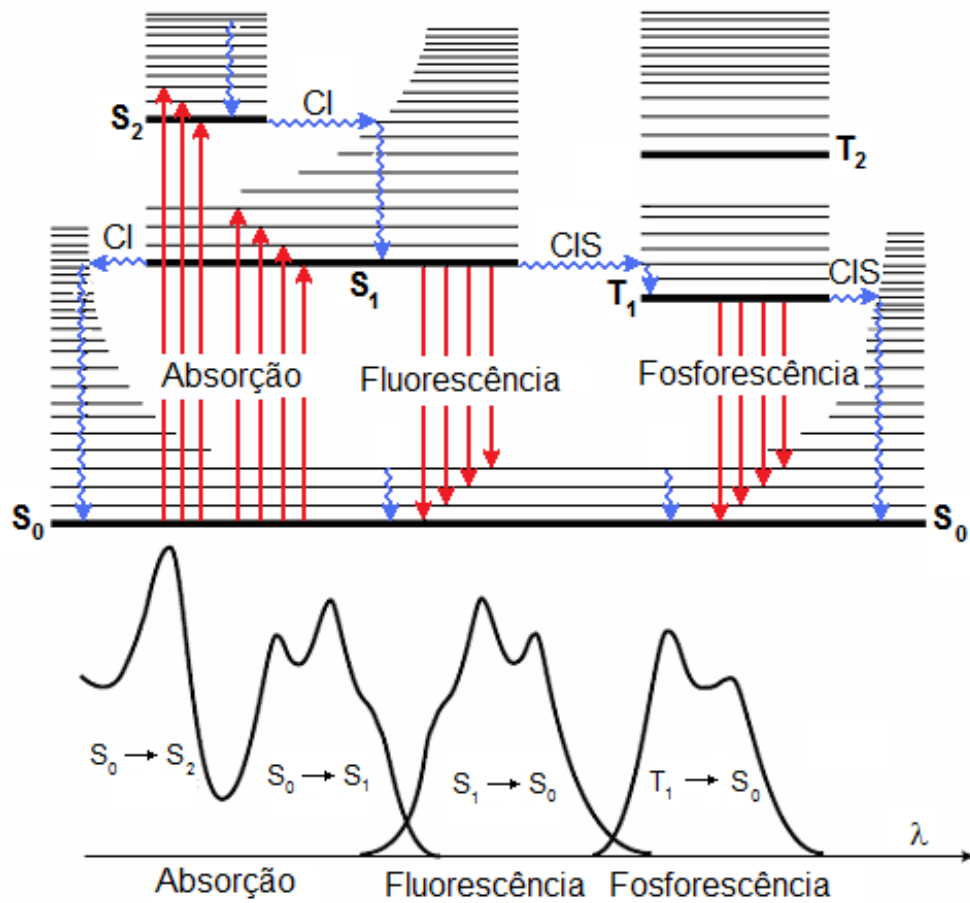


Figura 2.9: Diagrama de Jablonski, no qual são representados os níveis eletrônicos (linhas largas) com seus respectivos modos vibracionais (linhas mais finas). Os processos radiativos são indicados pelas setas vermelhas, enquanto os não-radiativos são representados em azul.

Processos de relaxação vibracional ocorrem entre estados singletos vibrônicos de maior energia S_n para o estado singlete vibrônico de menor

energia, S_1 , dentro da banda eletrônica excitada. Estes mecanismos são extremamente rápidos e se processam através de ativação de modos vibracionais da molécula, sendo chamados de conversões internas (CI). Uma vez no estado S_1 , o elétron pode voltar radiativamente ao estado vibrônico fundamental S_0 , dentro da banda eletrônica fundamental, via fluorescência, ou não-radiativamente, via conversões internas $S_1 \rightarrow S_0$. A via não-radiativa possui um tempo característico menor, sendo o processo mais provável para o retorno ao estado singlete fundamental S_0 , implicando em uma perda substancial na eficiência radiativa do polímero.

Na molécula, pode também haver cruzamentos intersistema (CIS). Após a excitação do polímero, um processo CIS pode resultar na ocupação de estados tripletos excitados T_n . Através de processos CI estes estados tripletos relaxam para um estado tripleto T_1 de menor energia, a partir do qual o estado singlete fundamental S_0 pode ser alcançado através de processos radiativos devidos a fosforescência (recombinação direta $T_1 \rightarrow S_0$), ou a processos não radiativos via uma CIS ($T_1 \rightarrow S_1$) seguida de uma CI ($S_1 \rightarrow S_0$). Entretanto, se compararmos apenas os processos radiativos, é possível afirmar com base nos dados apresentados na Tabela 2.1, que o tempo característico para a fluorescência é muito menor que o tempo da fosforescência. Com isso, pode-se dizer que a emissão de luz por uma molécula se dá predominantemente via recombinações entre estados singletos.

Processo	Tempo
Absorção	10^{-15} s
Conversão interna	$10^{-14} \text{ a } 10^{-10} \text{ s}$
Cruzamento intersistema	10^{-9} s
Fluorescência	$10^{-9} \text{ a } 10^{-7} \text{ s}$
Fosforescência	$10^{-3} \text{ a } 10^2 \text{ s}$

Tabela 2.1: Tempos típicos dos processos intramoleculares.

De maneira mais abrangente, processos não-radiativos de transferência de energia intramoleculares e/ou intermoleculares podem ocorrer num sistema polimérico sob excitação. No caso intramolecular, a energia é transferida entre os segmentos conjugados da mesma molécula, indo dos segmentos de menor conjugação para aqueles com maiores comprimentos de conjugação, como pode ser visto na Figura 2.10.

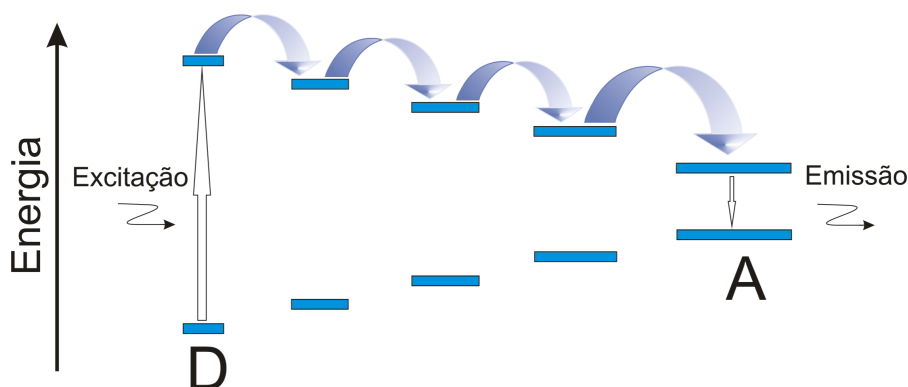
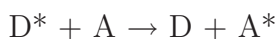


Figura 2.10: Esquema da transferência não-radiativa de energia entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação.

A transferência de energia Föster, é outra forma de dissipação de energia não-radiativa, podendo ocorrer entre moléculas diferentes (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia). A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula ou grupamento (cromóforo) doador excitado (D^*) para outra molécula ou grupamento aceitador no estado fundamental (A). Este processo pode ser representado da seguinte forma:



O mecanismo de transferência Föster se origina da interação dipolo-dipolo entre doador e aceitador [66]. Nos materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimento de

conjugação maiores (menor energia de “gap”). A probabilidade de ocorrer o processo de transferência é ditada pela distância entre doador e receptor, a orientação relativa do doador e do receptor, as propriedades espectroscópicas do doador e do receptor, as propriedades ópticas do meio, entre outros fatores.

2.3.2 Espectros de emissão e absorção

Em um polímero, como os estados eletrônicos são fortemente acoplados aos modos vibracionais, é possível representar os processos de absorção e de emissão através do diagrama de Franck-Condon, visto na Figura 2.11, em que são mostrados o estado fundamental (A) e o primeiro estado excitado (B) de uma molécula na representação de coordenadas do sistema. Em ambos, as linhas vermelhas horizontais são os modos vibracionais, onde temos considerado somente três, além do fundamental, como exemplo, associadas aos números de 0 a 3. Transições ópticas (absorção e emissão) possíveis entre os dois estados estão indicadas pelas linhas sólidas verticais e são conhecidas como transições Franck-Condon [72]. Este diagrama nos fornece uma explicação qualitativa para a formação dos espectros de absorção e de emissão dos polímeros semicondutores.

Inicialmente, os elétrons se encontram no nível denotado por 0, o estado vibracional fundamental da banda eletrônica fundamental. No caso de experimentos ópticos, a excitação das moléculas é feita através da absorção de fótons com energias iguais ou superiores ao gap do material. Este processo faz com que os elétrons dessas moléculas passem a ocupar diferentes estados vibracionais de maior energia na banda eletrônica excitada. Essas são as transições 00, 01, 02 e 03 mostradas no esquema à esquerda na Figura 2.11,

em que o primeiro algarismo (0) indica o nível vibrônico inicial fundamental na banda eletrônica fundamental e o segundo (0, 1, 2 ou 3) o nível vibrônico final na banda eletrônica excitada.

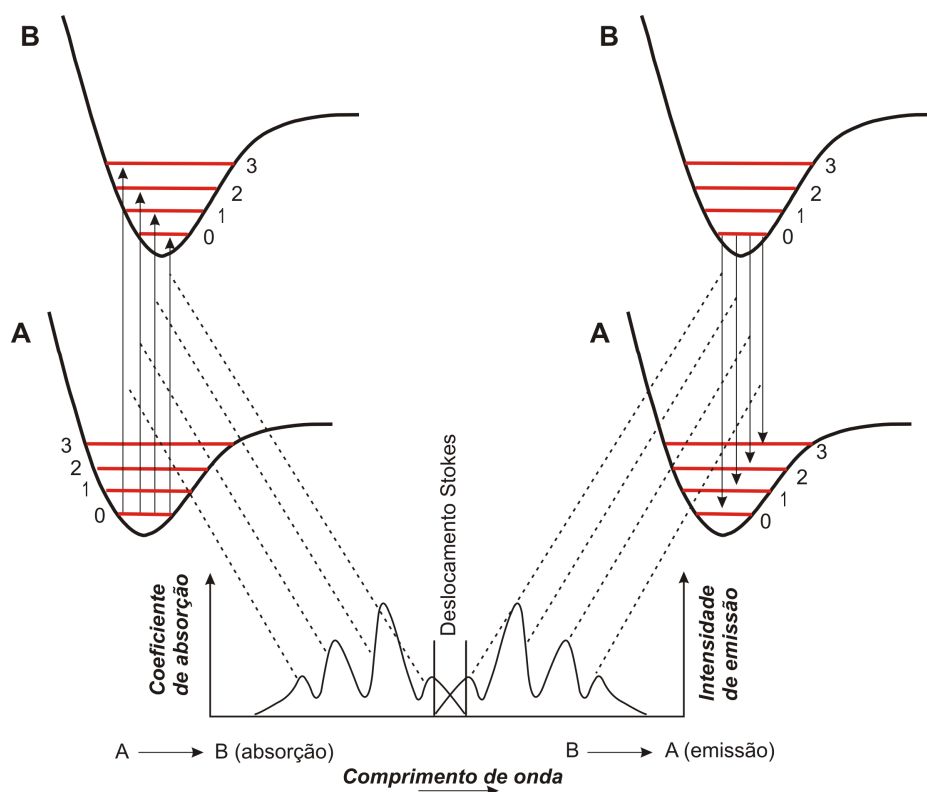


Figura 2.11: Diagrama, ilustrando os processos de absorção e emissão em moléculas de polímeros conjugados.

A transição 00 não envolve interação com nenhum modo vibracional da molécula, sendo portanto, uma transição puramente eletrônica. Uma vez que os modos vibracionais estão em energias levemente acima do nível puramente eletrônico, ocorrerão também absorções em energias maiores, correspondentes às transições envolvendo esses modos. Portanto, no espectro de absorção, mostrado na Figura 2.11, encontramos além da absorção 00, os picos correspondentes às absorções 01, 02 e 03 em energias acima do pico correspondente

à transição 00, ou seja, em menores comprimentos de onda [72].

Uma vez nos estados vibracionais de maior energia dentro da banda eletrônica excitada, os elétrons perdem energia via processos de relaxação não-radiativos até alcançarem o nível fundamental 0 dentro dessa mesma banda. A relaxação de elétrons a partir desse estado pode ocorrer para diferentes estados vibracionais dentro da banda eletrônica fundamental, e até retornar para o nível 0 (estado fundamental) da banda eletrônica fundamental, emitindo luz. Ou seja, no processo de emissão radiativa ocorrem recombinações do tipo 00, entre estados puramente eletrônicos, dentro das bandas eletrônicas excitada e fundamental, e do tipo 01, 02, 03 envolvendo transições radiativas do nível 0 da banda eletrônica excitada para níveis vibracionais 1, 2 ou 3 dentro da banda eletrônica fundamental. Assim, no processo de emissão, os elétrons também interagem com os modos vibracionais. Ou seja, além da transição puramente eletrônica 00, ocorrerão transições 01, 02 ou 03, dessa vez com perda de energia correspondendo a comprimentos de ondas mais altos.

A observação de que a fluorescência ocorre em energias mais baixas, ou seja, comprimentos de ondas mais altos, em relação ao espectro de absorção foi feita por G.G. Stokes em 1852 [73]. A diferença, em números de onda, correspondente às transições do tipo 0-0 para os espectros de absorção e emissão (Figura 2.11) é conhecida como deslocamento de Stokes. O aumento quantitativo dessa grandeza pode ser provocado por efeito solvente, reações de estados excitados, formação de complexo, transferência de energia entre outros [73].

2.4 Diodos poliméricos emissores de luz

Uma das principais aplicações dos polímeros semicondutores é a fabricação de diodos poliméricos emissores de luz (PLED - *Polymer Light Emitting Diodes*) [74, 75, 76]. A Figura 2.12 mostra o esquema básico de construção de um PLED.

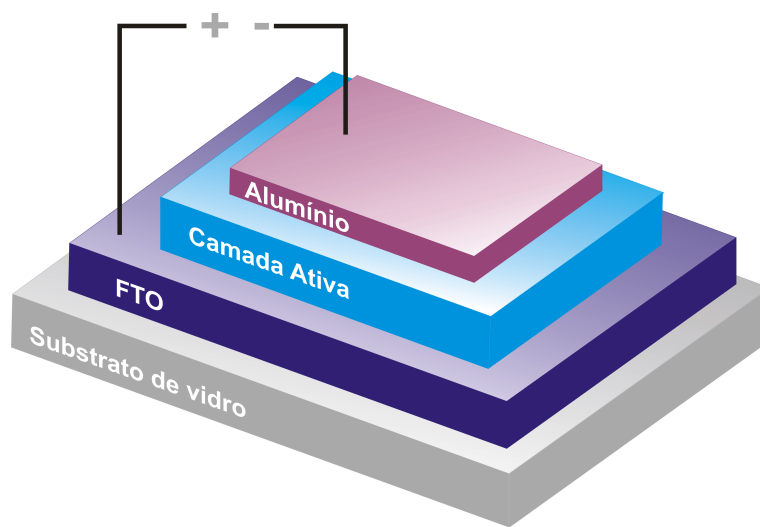


Figura 2.12: Esquema geral de fabricação de um PLED.

Para a fabricação de um PLED básico, usa-se como substrato vidro ou algum material dobrável, para o caso de fabricação de dispositivos mecanicamente flexíveis. Essa escolha de substratos é feita de modo que este seja transparente em relação à faixa de comprimentos de onda a serem emitidos pelo dispositivo. Em seguida, é depositada uma camada cuja função é injetar buracos (retirar elétrons) na camada ativa. Em geral, são usados óxidos de estanho dopados com índio (ITO - Indium Tin Oxide) ou com flúor (FTO - Fluor Tin Oxide). Essa camada será o contato positivo do dispositivo, como pode ser visto na Figura 2.12. Esses materiais são transparentes

para radiação visível, de modo que não interferem na emissão do PLED. Em seguida, é realizada a deposição da camada ativa, que pode ser um único filme polimérico ou uma sequência de múltiplas camadas. Por fim, é depositada uma camada de metal de baixa função trabalho, em geral alumínio, magnésio ou cálcio, cuja função é injetar elétrons na camada ativa. A esta camada será conectado o terminal negativo de tensão.

Um grau maior de sofisticação na arquitetura dos PLEDs atuais é obtido com a introdução de camadas de materiais que favoreçam a injeção tanto de elétrons (localizada entre a camada ativa e o contato metálico) quanto de buracos (localizada entre a camada de óxido e a camada ativa).

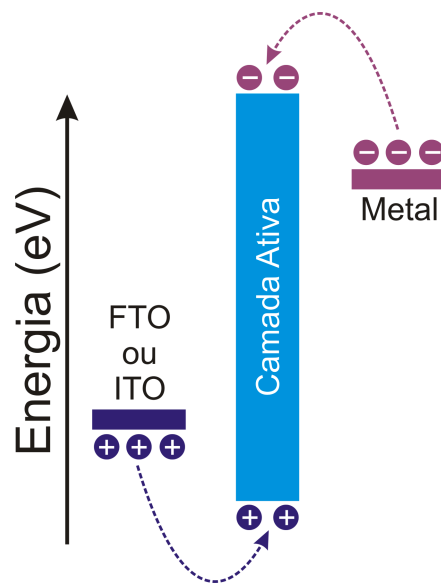


Figura 2.13: Diagrama de bandas de energia para uma estrutura PLED genérica. Podemos observar a injeção dos portadores de carga provenientes da camada de óxido (buracos) e do metal (elétrons).

Na Figura 2.13, representamos as bandas de energia de um PLED típico. A aplicação de um campo elétrico sobre toda a estrutura induz a migração de portadores de carga em direção à camada ativa, sendo que os buracos

partem da camada de óxido e os elétrons do contato metálico. Uma vez na camada ativa, elétrons e buracos recombinaem, num processo que tem como consequência a emissão de fótons [72].

2.5 Dependência do comprimento de conjugação do polímero com a temperatura

De acordo com o sistema físico descrito na seção 2.3, a cadeia polimérica é composta de segmentos conjugados com diferentes comprimentos de conjugação n [77]. Os estados eletrônicos π -conjugados são profundamente afetados pela extensão espacial da função de onda, que por sua vez é determinada principalmente pelo comprimento de conjugação das moléculas. Empiricamente, a dependência da energia de transição da linha 00 com o grau de conjugação n pode ser bem descrita da seguinte forma:

$$E(T) = E_0 + \frac{\Delta}{n(T)}, \quad (2.1)$$

O valor E_0 é a lacuna de energia (“gap”) para o caso de absorção ou emissão correspondente à diferença de energia entre os estados LUMO e HOMO na temperatura de 0 K. Δ é um parâmetro a ser determinado para cada material polimérico. Em temperatura ambiente, a desordem térmica é relativamente grande. Essa energia térmica excedente traz como consequência torções moleculares que reduzem o tamanho efetivo da conjugação média do sistema polimérico devido ao desvio da planaridade das cadeias. A dependência do comprimento de conjugação n com a temperatura pode ser descrito em termos da mudança conformacional da cadeia polimérica através

da expressão:

$$n(T) = n_0 e^{\frac{\epsilon}{k_B T}}, \quad (2.2)$$

onde n_0 é o grau de conjugação efetivo a altas temperaturas e ϵ é a energia característica responsável pela mudança conformacional [78]. Substituindo a equação de $n(T)$ na equação de $E(T)$ acima, temos,

$$E(T) = E_0 + \Delta E e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}, \quad (2.3)$$

com $\Delta E = \frac{\Delta}{n_0}$.

O fato de n_0 depender das condições de preparação das soluções poliméricas e das diferentes técnicas de fabricação de filmes finos faz com que $E(T)$ seja diferente para cada amostra.

2.6 Modelo de emissão de Franck-Condon

As análises teóricas para ajuste de nossos espectros de emissão dos filmes finos de PDHF-ECZ serão realizadas com base no modelo desenvolvido por Cury et al.[58]. Diferentemente do trabalho de Hagler [67], o modelo teórico de Cury, considera não somente a existência de estados não-localizados mas também de estados localizados para compor a densidade de estados de sistemas unidimensionais π -conjugados em diferentes temperaturas. Estados π -conjugados localizados são representados por um termo Gaussiano na densidade de estados para incluir efeitos devido à desordem térmica induzida pelo aumento da temperatura. Para a interação com mais de um modo vibracional utiliza-se a progressão Franck-Condon da linha 00 puramente

eletrônica $I_0(E)$, dada pela expressão:

$$I(E) = \sum_{\eta_i} I_0 \left(E - \sum \eta_i \hbar \omega_i \right) \prod_i |\langle \chi(\eta_i) | \chi(0) \rangle|^2. \quad (2.4)$$

onde, $\hbar \omega_i$, são as energias dos modos vibracionais que efetivamente participam na formação das bandas vibrônicas e $\chi(\eta_i)$ são as funções de onda vibracionais da rede. O módulo ao quadrado da expressão entre brackets na Equação 2.4 define o fator de Franck-Condon a temperatura zero. Este fator pode ser escrito em termos dos parâmetros de Huang-Rhys S_i na forma,

$$|\langle \chi(\eta_i) | \chi(0) \rangle|^2 = e^{-S_i} \frac{S_i^{\eta_i}}{\eta_i!}. \quad (2.5)$$

sendo η_i o número dos modos vibrônicos envolvidos na formação das bandas vibrônicas observadas experimentalmente.

A linha de ordem zero assumida no contexto da teoria de SSH (Su - Schrieffer - Heeger), é usada para estudar o espectro de emissão [67]. Consideraremos, como mencionado em [67], que a localização é mais provável para estados próximos a borda da banda e, decresce para valores mínimos próximo do centro da banda. Estes estados, pertencentes ou próximos ao centro da banda, seriam assumidos como quase delocalizados, assim, temos a expressão de $I_0(E)$, dada por,

$$I_0(E) = (1 - \mathbf{A}) e^{(E-E_0)^2/\gamma^2} + \frac{\mathbf{A}}{E^2} \int \frac{e^{(R-R_0)^2/\gamma^2}}{\sqrt{E^2 - (2R)^2}} dR. \quad (2.6)$$

O termo $e^{(E-E_0)^2/\gamma^2}$ da Equação 2.6 é uma função gaussiana representando os estados localizados com a máxima intensidade na emissão para energias na borda da banda, ou seja, para $E_0 = 2R_0$. O segundo termo no lado direito da Equação 2.6, $\frac{1}{E^2} \int \frac{e^{(R-R_0)^2/\gamma^2}}{\sqrt{E^2 - (2R)^2}} dR$, considera um alargamento

na singularidade na raiz quadrada, função esta que representa os estados quase-delocalizados. Este termo tem uma máxima intensidade para energias nas proximidades do centro da densidade de estados. Por motivo de simplicidade assume-se o mesmo parâmetro γ de largura de linha para ambas funções gaussianas. Os termos localizados e quase-delocalizados na Equação 2.6 são multiplicados, respectivamente, por $(1-\mathbf{A})$ e $\mathbf{A}$. O parâmetro $\mathbf{A}$ é a medida da dimensionalidade dos estados eletrônicos envolvidos na transição óptica. Se, somente os estados localizados (dimensionalidade zero) estão envolvidos $\mathbf{A} = 0$, por outro lado, se somente os estados delocalizados (unidimensionais) estão envolvidos $\mathbf{A} = 1$. Isso não significa que $\mathbf{A}$ represente apenas estado puramente localizado ou delocalizado, ele varia de 0 a 1, revelando estados quase-delocalizados. Neste, admitimos $\mathbf{A} = 0.9$, valor que melhor se adequou ao trabalho.

Vale lembrar que para medidas de borda em guias de onda formados por filmes finos, onde variamos a distância X que a luz guiada é forçada a atravessar por dentro do filme, desde a área iluminada pela tira-laser até ser emitida pela borda do filme, há uma intensa absorção da luz guiada e para que os ajustes dos espectros de emissão possam ser feitos nestes casos devemos levar em consideração o decréscimo da intensidade dado pela Lei de Lambert-Beer, ou seja,

$$I = I_{max}e^{-\beta X} \Rightarrow \beta = \frac{1}{X} \ln\left(\frac{I_{max}}{I}\right), \quad (2.7)$$

onde, I_{max} é a intensidade do pico eletrônico 00, justo ao sair da área iluminada pela tira-laser, I é a intensidade de saída na borda do filme, e β é o coeficiente de absorção do filme polimérico.

Amostras, detalhes experimentais e resultados

3.1 Introdução

O copolímero conjugado PDHF-ECZ (Poly[(9,9-diexilfluoreno-2,7-dill)-co-(9-etilcarbazol-2,7-dill)] constitui-se de uma sequência de m monômeros do polímero conjugado PF (Polifluoreno) e de uma sequência de n monômeros do polímero conjugado CZ (carbazol). O polímero foi adquirido junto à *Sigma Aldrich*, e seu esquema molecular é mostrado abaixo na Figura 3.1.

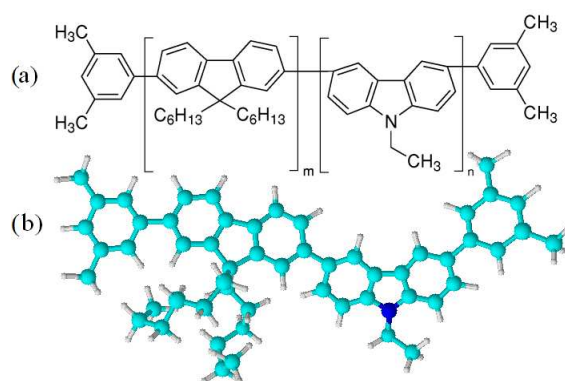


Figura 3.1: Molécula do PDFH-EC, que apresenta o monômero do polifluoreno (m) e do carbazol (n). (a) Configuração bidimensional e (b) configuração tridimensional com maiores detalhes da molécula.

A opção de se estudar os polifluorenos é que estes possuem alta eficiência na faixa de emissão azul e, quando exposto a certas condições, estes alteram-se morfologicamente resultando em mudanças nas suas propriedades ópticas. A busca pela estabilidade emissiva dos polifluorenos, leva-os a serem sintetizados de modo a formar copolímeros com outros polímeros emissores de luz, neste caso, o carbazol.

Para que conhecêssemos mais aprofundadamente as propriedades ópticas dos filmes finos de PDHF-ECZ, empregamos o uso de várias técnicas experimentais, bem como a utilização de amostras específicas para determinados tipos de medidas realizadas. Neste capítulo, serão apresentadas as amostras, os detalhes experimentais e os resultados obtidos através de técnicas experimentais que caracterizaram os filmes.

3.2 Amostras

3.2.1 Filmes Finos

No processo de fabricação dos filmes poliméricos estudados, foi utilizada uma solução com concentração de 10 *mg/ml* de PDHF-ECZ diluído em Clorofórmio (CHCl_3). A solução foi deixada no agitador magnético por um período de uma semana para garantir a total dissolução do polímero. Os filmes foram fabricados pela técnica de *spin-coating* em dois conjuntos de amostras com três tipos de substrato: substrato de silício (SiO_2/Si), substrato de vidro e substrato de alumínio, cada um com uma taxa de rotação de 700 *rpm* do *sppiner*, a fim de produzirmos filmes com espessuras o mais próximo possível.

Os substratos de SiO_2/Si com uma camada de $\cong 100$ *nm* de SiO_2 , foram

previamente limpos da seguinte forma: imersos em acetona e, por 60 minutos foram agitadas no sonicador ultra-sônico, depois, imersas em álcool etílico e, por 30 minutos foram agitadas no sonicador ultra-sônico e, por fim, foram imersos em água de ionizada, agitadas no sonicador ultra-sônico por mais 30 minutos. Em cada nova limpeza os substratos de SiO_2 /Si eram secos com jatos de nitrogênio. Os substratos de vidro e de alumínio foram imersos em acetona e agitadas em um sonicador ultra-sônico durante 60 minutos e em seguida foram “enxaguados” também com acetona e então secos com jatos de nitrogênio.

Para evitar efeitos prejudiciais de foto-oxidação, todo o processo de fabricação dos filmes foi realizado no interior de uma câmara seca (Figura 3.2), com atmosfera de nitrogênio. Antes da deposição da solução de PDHF-ECZ, em cada tipo de substrato depositamos previamente uma camada de Hexametildisilano (HMDS) para promover um melhor molhamento da solução e, assim, obter um filme mais homogêneo em espessura de PDHF-ECZ. Depois de prontas, um conjunto de três amostras foi colocado sobre uma placa aquecedora a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante uma hora e, o outro conjunto com as outras três amostras foi colocado sobre a placa aquecedora a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas para alcançar a fase cristalina [79] e promover a intensificação da banda verde no espectro de fotoluminescência.

Fora da câmara seca, as amostras em substratos de silício foram clivados para remover qualquer não uniformidade na borda dos filmes e, todas as amostras foram mantidas, sob vácuo, dentro de um dissecador para evitar efeitos nocivos de foto-oxidação. A título de ilustração mostramos as imagens (Figura 3.3) das amostras produzidas e estudadas .

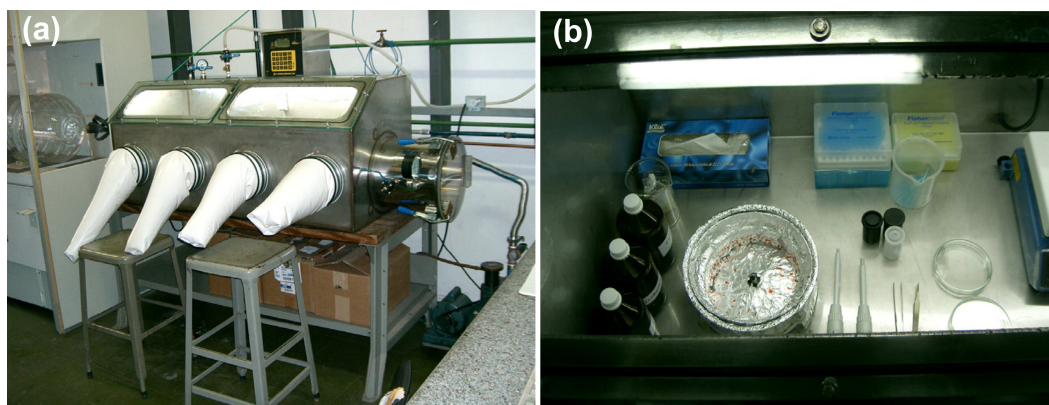


Figura 3.2: (a)Visão externa da câmara seca onde as amostras foram preparadas e (b) do interior da câmara onde destacando-se o *spinner* utilizado para fabricar os filmes.

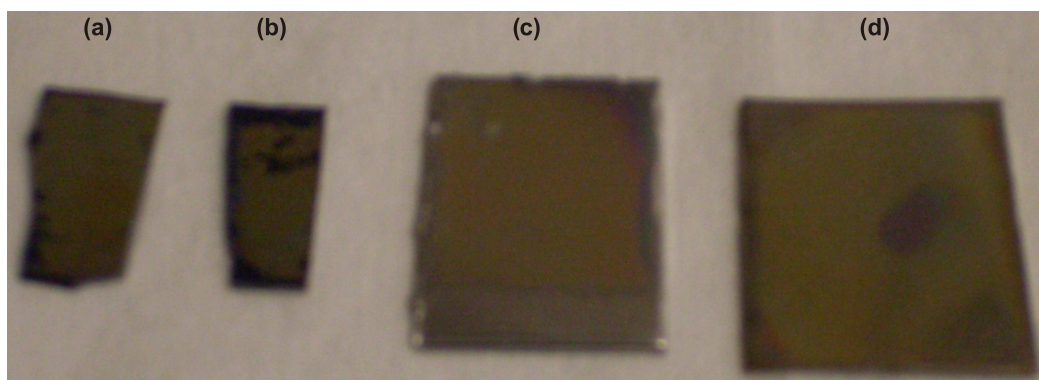


Figura 3.3: Foto de conjuntos das amostras do PDHF-ECZ, em substrato de silício (a) e (b) e em substrato de alumínio (c) e (d), antes [(a) e (c)] e depois [(b) e (d)] de serem aquecidas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, fabricadas pela técnica de *spin-coating*.

3.2.2 PLEDs

Para a fabricação dos diodos poliméricos emissores de luz (PLED - *Polymer Light Emitting Diodes*), feito em colaboração com Ive Silvestre, utilizamos como substrato, lâminas de vidro (com 25 mm x 10 mm) cobertas com uma camada de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) com resistividade $\approx 15 \Omega/cm$ adquiridas junto a empresa *Flexitec*, sendo devidamente limpos, como descrito para aos substratos de vidro.

Em seguida, foram depositadas, por evaporação, “trilhas” de ouro sobre o FTO, utilizando a máscara mostrada na Figura 3.4 (a). Essas trilhas tem a função de distribuir uniformemente por toda a área útil do dispositivo o potencial elétrico aplicado no substrato de FTO. A máscara mostrada na Figura 3.4 (b) foi utilizada somente para a parte final da fabricação do OLED, na deposição do alumínio, utilizado como cátodo. O tamanho de cada contato (4,0 mm x 5,8 mm) foi escolhido de modo que para cada substrato pudéssemos ter quatro dispositivos [72].

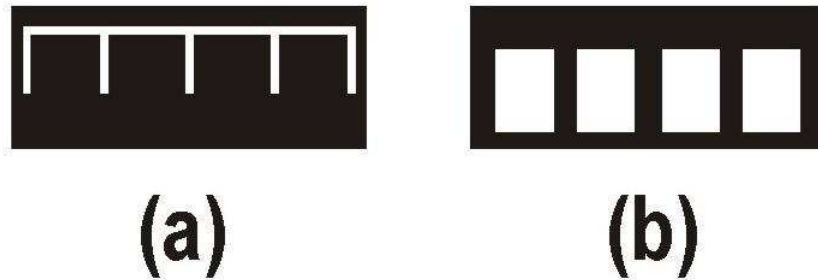


Figura 3.4: Máscaras utilizadas para a deposição das trilhas de ouro (a) que distribuem uniformemente sobre o dispositivo a tensão aplicada no anodo (FTO) e para a deposição do alumínio (b), utilizado como cátodo.

A camada ativa de PDHF-ECZ dos PLEDs estudados, foram deposi-

tadas pela técnica *spin-coating*, no interior da câmara seca, com 700 *rpm* em uma concentração de 10 *mg/ml* de CHCl_3 . A camada ativa, situa-se entre uma camada de FTO e a camada de alumínio, respectivamente o ânodo e o cátodo do contato (Figura 3.6). A camada de PEDOT:PSS [Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato)], um material polimérico condutor amplamente utilizado na fabricação de PLEDs, que favorece a transferência de buracos do FTO para a camada ativa do polímero, foi depositado por *spin-coating* a uma rotação de 1000 *rpm* entre a camada de FTO e a camada ativa de PDHF-ECZ. Uma camada ($\approx 2 \text{ nm}$) de fluoreto de lítio (LiF), cuja função é criar uma barreira de potencial complementar para os buracos presentes na camada ativa, impedindo assim que estes migrem para o contato metálico e, também, dar uma uniformidade na interface polímero/metal, foi evaporado sobre a camada ativa antes da evaporação do contato de alumínio. O contato de alumínio sobre a camada de LiF foi depositado por evaporação utilizando a máscara mostrada na Figura 3.4 (b).

Os processos de deposição dos metais (ouro e alumínio) e do LiF foram feitos no interior de uma evaporadora em alto-vácuo. A escolha do alumínio como contato se deve ao fato de sua função trabalho ($\approx 4,2 \text{ eV}$) ser a melhor, dentre os metais dos quais dispomos, para injeção de elétrons no PDHF-ECZ.

A Figura 3.5 mostra as funções trabalho para os materiais utilizados bem como os valores de LUMO e HOMO para o PDHF-ECZ. Os valores de energia mostrados foram obtidos em [80], medidos em relação ao nível de vácuo (0 *eV*). Na Figura 3.6, mostramos a estrutura final do PLED de PDHF-ECZ fabricado, indicando os contatos negativo (no alumínio) e positivo (no FTO).

Maiores detalhes sobre a fabricação de dispositivos OLED/PLED podem ser visto na Tese de Marcelo Valadares que trata com maior riqueza dos polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz [72].

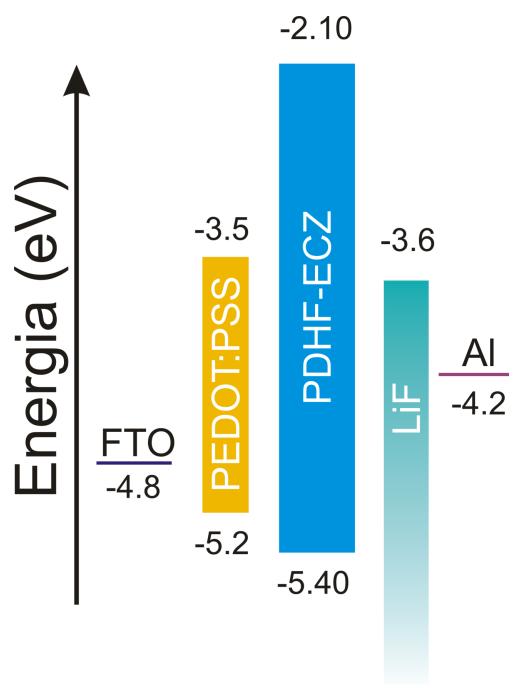


Figura 3.5: Diagrama de bandas com os valores das funções trabalho, em eV , do FTO, LiF e Al e os níveis LUMO e HOMO do copolímero PDHF-ECZ.

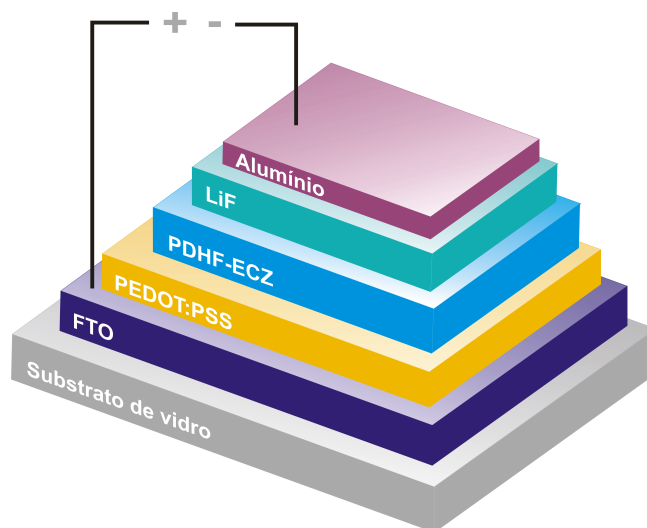


Figura 3.6: Estrutura do PLED construído utilizando o copolímero PDHF-ECZ como camada ativa.

3.3 Detalhes experimentais

As técnicas de caracterização óptica dos filmes de PDHF-ECZ, como já mencionado anteriormente, foram fotoluminescência, absorção, eletroluminescência, espectroscopias Raman e de infravermelho. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com exceção das por fotoluminescência onde, também, realizamos medidas com variação da temperatura.

Para as medidas de absorção utilizamos um espectrofotômetro Jenway 6400, capaz de cobrir a região entre 320 *nm* e 900 *nm*. Nesta medida, foi tomada a linha de base do substrato de vidro, de forma que a mesma não contribuisse nos valores de densidade óptica do PDHF-ECZ. Tivemos também o cuidado de montar as amostras de modo que a luz proveniente da lâmpada do espectrofotômetro incidisse na região central destas.

As montagens utilizadas nos experimentos de fotoluminescência, podem ser visualizadas na Figura 3.7, na qual a fonte de excitação nas amostras foi um laser pulsado de Nd:YAG *Quantel*, com uma taxa de repetição de 10 *Hz*, com duração dos pulsos de 4 *ns* emitidos em um comprimento de onda 355 *nm*, que foi escolhida com base nos espectros de absorção das amostras (mostrados mais adiante), pois o polímero possui boa absorção nessa região espectral. Uma lente cilíndrica de distância focal de 15 *cm* foi usada para moldar o feixe de laser sob a forma de uma tira-laser sobre a amostra com uma largura 0.02 *cm* e um comprimento controlado pela fenda. O comprimento da fenda (*L*) que corresponde ao comprimento da tira-laser excitadora, incidente sobre a amostra, é controlado por micrômetros, permitindo uma variação de 0 *mm* a 3 *mm*, como mostrada na Figura 3.8. Durante as medidas em temperatura ambiente, os filmes de PDHF-ECZ sobre SiO₂/Si ficaram no interior de um criostato de imersão, sob vácuo para evitar efeitos danosos da foto-oxidação.

Em baixas temperaturas, as amostras ficavam sob atmosfera de hélio, que as resfriava por contato térmico. A luz emitida em 45° e pela borda clivada das amostras era então focalizada na fenda de um espectrômetro Ocean Optics USB2000, com capacidade de medir comprimentos de onda de 320 nm até 1020 nm , mostrada com maior detalhe na Figura 3.8. A função do espectrômetro é decompor a luz, dando como resultado uma contagem da intensidade de luz emitida (em unidades arbitrárias) em função do comprimento de onda.

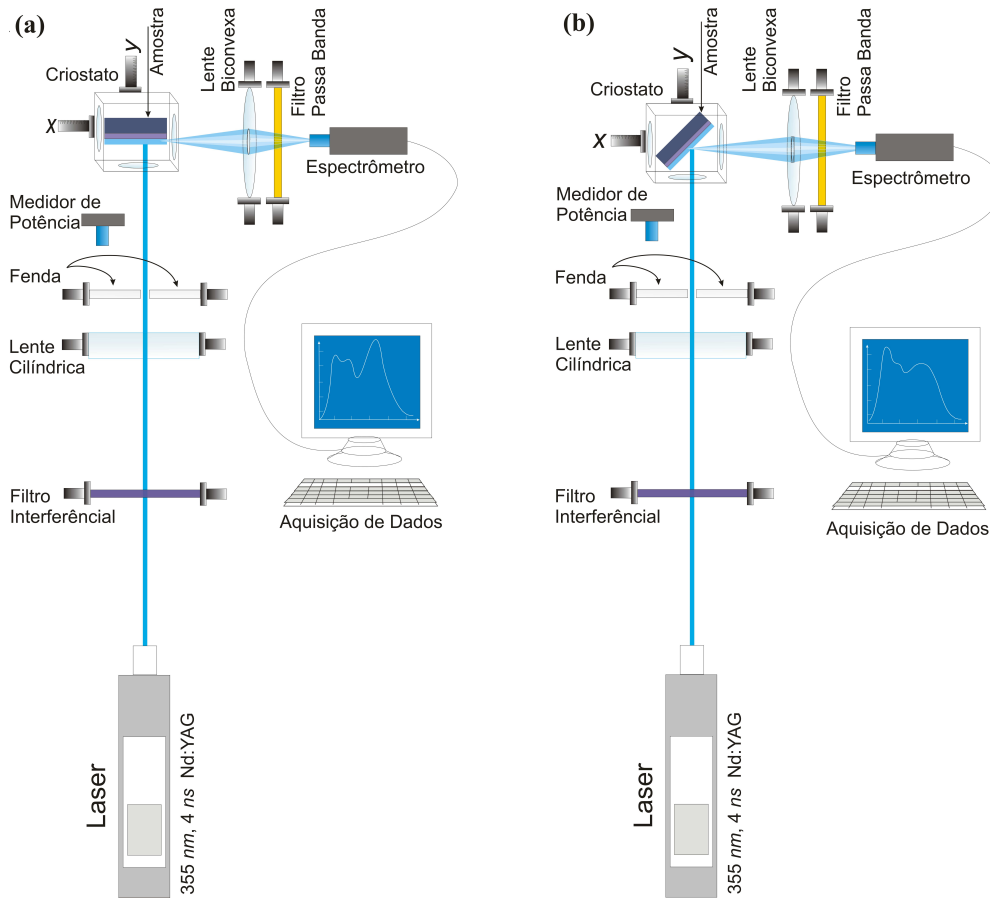


Figura 3.7: Esquema representativo da montagem experimental utilizada para a coleta da fotoluminescência nos filmes do PDHF-ECZ, em (a) temos a configuração das medidas de borda e em (b) o esquema das medidas a 45° .

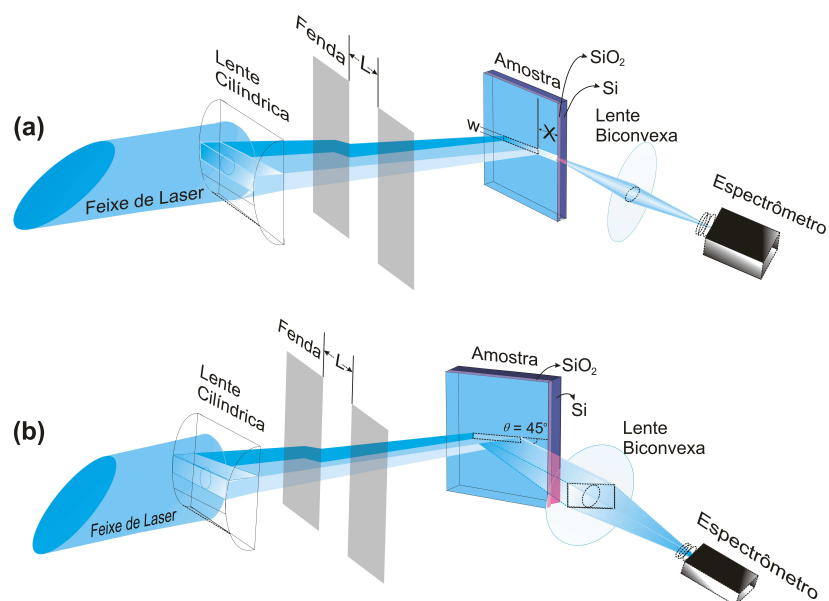


Figura 3.8: (a) Representação das medidas de borda variando a distância X , área não iluminada pelo laser e (b) esquema das medidas em 45° nos filmes do PDHF-ECZ colhidas pelo espectrômetro Ocean Optics USB2000.

Nestas medidas de fotoluminescência, montamos as amostras no porta-amostra dentro do criostato, sendo necessários apenas pequenos deslocamentos nos posicionadores XYZ na base do criostato, para a escolha da melhor posição do feixe laser sobre a superfície do filme polimérico. Essa montagem, nos permitiu estudar todas as amostras sob as mesmas condições experimentais (praticamente com o mesmo ajuste óptico). Em todas as medidas de fotoluminescência, utilizamos um filtro interferencial de 355 nm (para selecionar apenas essa linha laser) e um filtro passa-banda na entrada do espectrômetro, utilizado para eliminar toda a radiação em comprimentos de onda abaixo de 380 nm , principalmente o laser espalhado pela amostra (Figura 3.7). A entrada da luz do laser no detector juntamente com o sinal de fotoluminescência, além de interferir no experimento, poderia causar sérios danos ao equipamento. Para que se tenha bastante clareza de como as medi-

das de fotoluminescência foram realizadas, fizemos um esquema que mostra a partir da Figura 3.7 (a) e (b), respectivamente. Na Figura 3.8 (a) vemos a tira-laser que excita a amostra e a luz emitida, a qual percorre uma distância X não iluminada, entre a tira-laser e a borda. Ao sair pela borda a luz emitida é então focalizada por uma lente biconvexa na fenda do espectrômetro e os dados enviados para o computador. As medidas colhidas nas amostras em 45° são observadas com maior nitidez na Figura 3.8 (b).

As medidas de micro-Raman foram realizadas nos filmes com SiO_2/Si em colaboração com o professor Anderson Dias da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro Horiba Jobin/Yvon LABRAM-HR, equipado com grades de difração de 600 e 1800 *ranhuras/mm*, detector CCD, e um microscópio Olympus com uma objetiva de 100 X . A resolução experimental foi de 1 cm^{-1} para 10 acumulações de 30 segundos cada. As medidas foram feitas em uma condição de espalhamento em temperatura ambiente usando como fonte de excitação a linha de 638.2 nm de um laser de hélio-neônio a uma potência de 6.0 mW .

Espectros de transmissão foram obtidos pela técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em filmes de PDHF-ECZ sobre substrato de alumínio em uma faixa de 600-4000 cm^{-1} , sendo coletados em um microscópio Centaurus com uma ampliação de 10 X cobrindo uma área de 150 x 150 μm^2 acoplado a um espectrômetro Nicolet-Nexus 470, equipado com fonte de SiC, divisor de feixes KBr e um detector de HgCdTe resfriado a nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas no modo de reflexão. Os espectros foram obtidos com resolução espectral de 4 cm^{-1} por média de 64 leituras, com as amostras sob purga de nitrogênio.

Os experimentos de eletroluminescência foram realizados em temperatura

ambiente, com as amostras montadas no interior de uma câmara construída para mantê-las sob vácuo, evitando assim efeitos danosos de foto-oxidação. Esta câmara possui contatos elétricos através dos quais os dispositivos são conectados a uma fonte de tensão e a um multímetro digital da *Keithley Instruments Inc.* Os espectros de eletroluminescência foram coletados com o mesmo espectrômetro Ocean Optics USB2000 utilizado na fotoluminescência, montado de forma que a fenda de entrada ficasse o mais perto possível da amostra para captar o máximo de luz. Na Figura 3.9 mostramos esquemas simples do aparato experimental (a) e do circuito elétrico equivalente (b) utilizados nos experimentos de eletroluminescência.

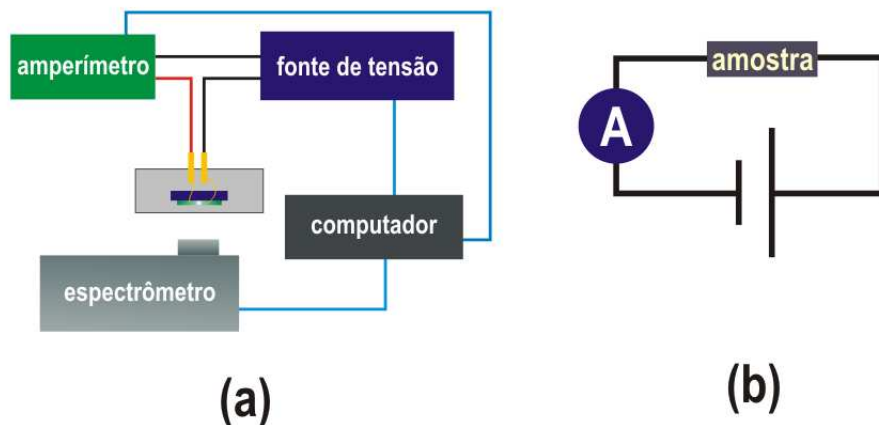


Figura 3.9: Aparato experimental utilizado nos experimentos de eletroluminescência (a) e o circuito equivalente (b).

Ainda como caracterização, foram feitas medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG, em colaboração com o Prof. Bernardo Ruegger. Foi utilizado um equipamento Nanoscope IV Multimode (Veeco Instruments) no modo de contato intermitente, nas quais foram adquiridas imagens de contraste de fase.

3.4 Resultados e discussões

Iniciamos as análises de nossos resultados experimentais a partir dos espectros de fotoluminescência (PL) dos filmes de PDHF-ECZ/SiO₂/Si, obtidos numa geometria de excitação-emissão de 45°. Foram utilizados pedaços da mesma amostra, sendo um deles tratado termicamente e o outro sem sofrer tratamento térmico. Os espectros de PL foram coletados em temperaturas que variaram de 29 K até 296 K. Nas Figuras 3.10 (a) e 3.10 (b), são mostrados os espectros experimentais (linhas pretas). Os ajustes teóricos são representados pelas linhas azuis, obtidas através do modelo de emissão de Franck-Condon (secção 2.6) onde assume-se a coexistência de estados localizados e delocalizados em nossos filmes, sem nenhuma orientação previamente induzida [58]. As bandas vibrônicas 01, 02, e 03 são formadas pela interação elétron-modo vibracional considerando 4 modos vibracionais principais, observados nos espectros de espalhamento Raman. Os fatores de Huang-Rhys (H-R) que representam a intensidade da interação do elétron, com esses modos vibracionais entram no cálculo como parâmetros de ajuste, como será discutido abaixo.

Os espectros de PL de emissão de borda para diferentes distâncias X, são mostradas nas Figuras 3.11 (a) e 3.11 (b) para os casos antes e depois de aquecida a amostra. As intensidades dos picos puramente eletrônicos, com emissão na faixa de comprimentos de onda do azul, designados nestas figuras pelo rótulo de I_{00} decrescem com o aumento da distância X. As curvas azuis na Figura 3.11 (a) são os espectros de ajuste, que tem sido calculados multiplicando as intensidades pelo termo de Lambert-Beer $e^{-\beta X}$ [58, 81] onde β é o coeficiente de absorção.

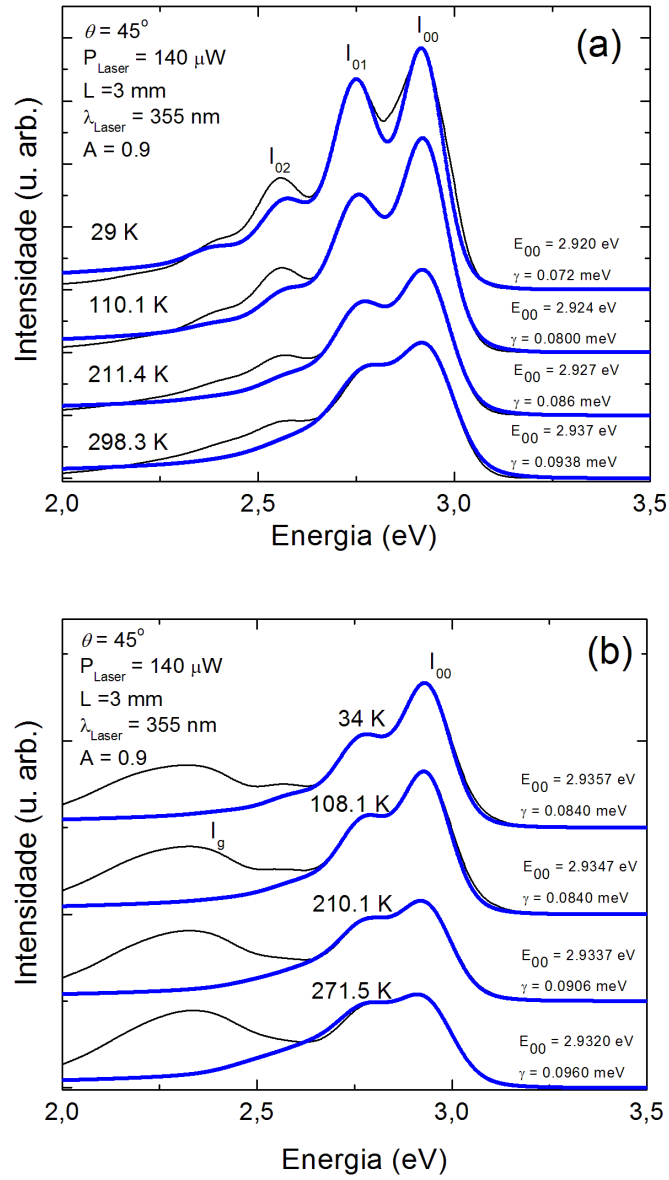


Figura 3.10: Espectros de fotoluminescência (linhas pretas) e seus ajustes teóricos (linhas azuis) para diferentes temperaturas numa configuração de 45° , (a) antes e (b) depois de aquecidas as amostras.

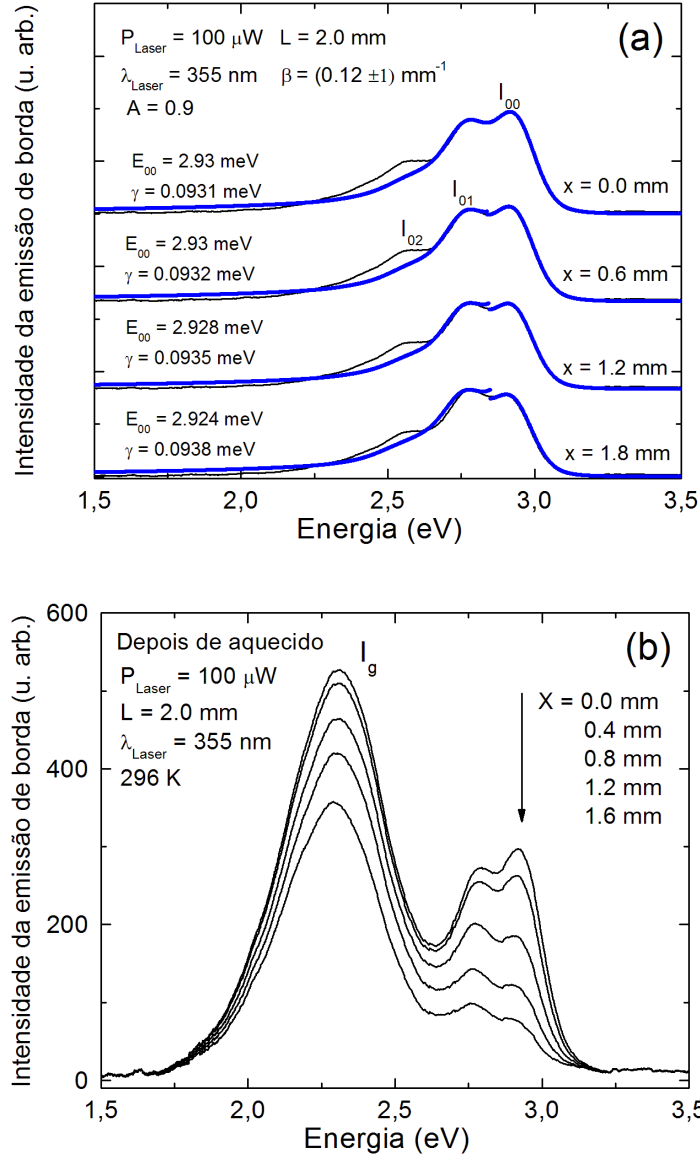


Figura 3.11: Espectros de fotoluminescência das emissões de borda em temperatura ambiente e para diferentes distâncias X , (a) antes e (b) depois de aquecido o filme de PDHF-ECZ. As linhas azuis na parte (a) são os ajustes obtidos pelo modelo de emissão de Franck-Condon.

O aparecimento da banda verde é bastante evidente na Figura 3.10 (b) e na Figura 3.11 (b) depois das amostras terem sido termicamente tratadas. Suas intensidades também decrescem com o aumento da distância X . Na Figura 3.12 são mostradas as densidades ópticas para os picos eletrônicos I_{00} antes e depois de aquecidos os filmes e, para a banda verde como uma função da distância X . A inclinação da curva fornece os coeficientes de absorção de cada uma delas, o valor $\beta_1 = 0.12 \pm 0.01 \text{ mm}^{-1}$, refere-se ao coeficiente de absorção do pico eletrônico, antes da amostra ser aquecida e, depois do processo térmico a 200°C , obteve-se $\beta_2 = 0.94 \pm 0.07 \text{ mm}^{-1}$ para o pico eletrônico e, $\beta_3 = 0.25 \pm 0.04 \text{ mm}^{-1}$ para a banda verde.

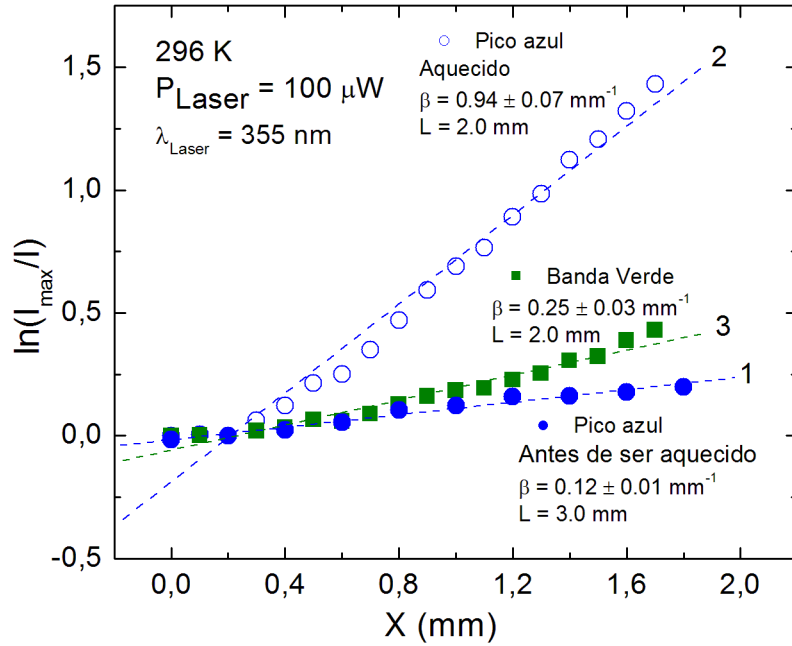


Figura 3.12: Densidade óptica como função da distância X para o pico eletrônico 00 antes (Curva 1) e depois (Curva 2) do filme ser tratado termicamente e, também, para a banda verde (Curva 3). São mostrados os respectivos coeficientes de absorção β e o comprimento da tira-laser usada em cada experimento.

A Figura 3.13 mostra os espectros de espalhamento Raman para o PDHF-ECZ à temperatura ambiente, obtidos antes e depois do filme ser aquecido. É conhecido que os polímeros conjugados possuem espectros vibracionais extremamente ricos e, a Figura 3.13 comprova isso. Os principais picos deste espectro possuem as seguintes frequências: 1609,5; 1420,5; 1349,0; 1307,1; 1293,0; 1281,0 e 1139,0 cm^{-1} .

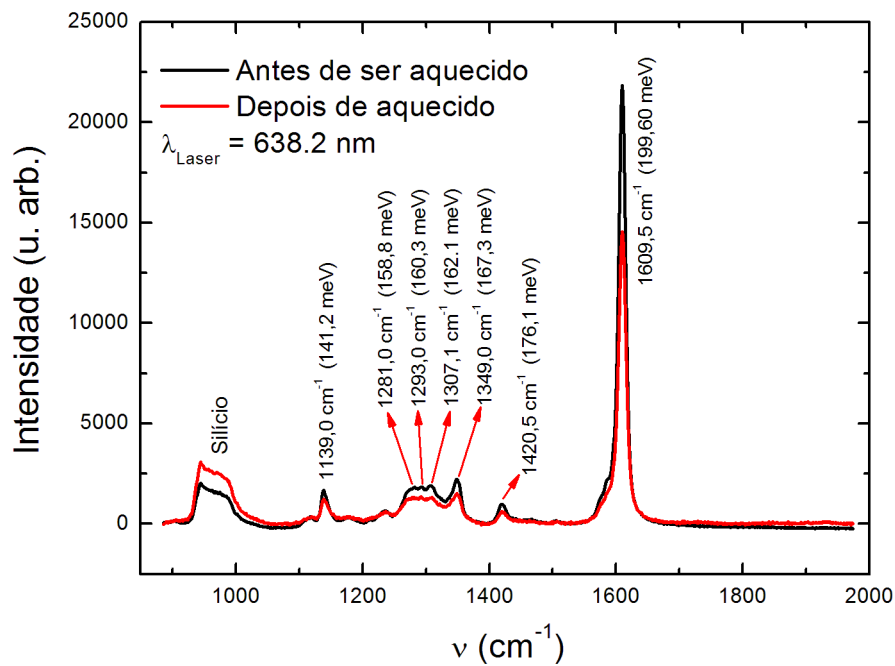


Figura 3.13: Espectros Raman a temperatura ambiente para o PDHF-ECZ, antes (em preto) e depois (em vermelho) de aquecidas as amostras e, na vertical, estão os valores dos picos dos principais modos vibracionais deste copolímero.

Não foram observadas diferenças marcantes entre os espectros Raman antes e depois do tratamento térmico. As posições e intensidades relativas dos picos são mantidos. Os picos Raman observados para o copolímero PDHF-ECZ na região de 700 - 2000 cm^{-1} são similares aos observados nos polifluorenos [82, 83, 84]; com isso, foi possível identificar os principais modos

vibracionais mostrados na Figura 3.13. A Tabela 3.1, exibe as frequências experimentais dos modos observados e as vibrações atômicas associadas às estruturas específicas do monômero do PDHF-ECZ. Os picos mencionados nos quatro primeiros valores da tabela são similares aos identificados por Ariu, Volz e Arif nos polifluorenos. O quinto valor da tabela, refere-se a presença do modo $\geq 1700 \text{ cm}^{-1}$ que poderia ser atribuído a formação da fluorenona, induzidos por foto-oxidação ou oxidação por aquecimento. Porém, este modo não foi observado nos espectros Raman dos filmes finos do PDHF-ECZ.

Estrutura	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Distorção e dobramento do anel C-H no plano	1139
Estiramento C-C da cadeia	1280 - 1310
Estiramento C-C dentro da unidade de monômero	1347 ± 1 e 1420 ± 1
Estiramento C-C dentro do anel fenil	1609 ± 1
Defeitos fluorenona	≥ 1700 [82]

Tabela 3.1: Associação das frequências experimentais observadas para alguns dos modos vibracionais do PDHF-ECZ com as estruturas específicas de ligações atômicas nos monômeros que constituem a estrutura molecular do copolímero Polifluoreno-Carbazol. Neste, não foram observados modos relativos que indicassem a presença dos defeitos fluorenona em sua estrutura.

As energias específicas dos modos Raman da Figura 3.13 correspondem às diferenças de energia entre os picos observados nos espectros de fotoluminescência. A intensidade da interação do elétron com os modos vibracionais considerados em nossa análise de Franck-Condon, é contabilizada pelo fator Huang-Rhys. As variações dos fatores de Huang-Rhys (S_n , $n = 1, 2, 3$ e 4) com a temperatura são mostradas, respectivamente, nas Figuras 3.14 (a) e 3.14 (b) para os casos antes e depois das amostras sofrerem o tratamento térmico. Os fatores de Huang-Rhys e as respectivas energias dos modos vibracionais associados ao modelo teórico são: $E_{S_1} = 190 \text{ meV}$ que corresponde ao modo Raman de 1609.5 cm^{-1} , $E_{S_2} = 176 \text{ meV}$ que corresponde aos mo-

dos Raman de 1349.0 cm^{-1} e 1420.5 cm^{-1} , $E_{S_3} = 160 \text{ meV}$ que corresponde a um valor médio entre os modos observados na faixa $1280 - 1310 \text{ cm}^{-1}$, e $E_{S_4} = 140 \text{ meV}$, que corresponde ao modo 1139.0 cm^{-1} .

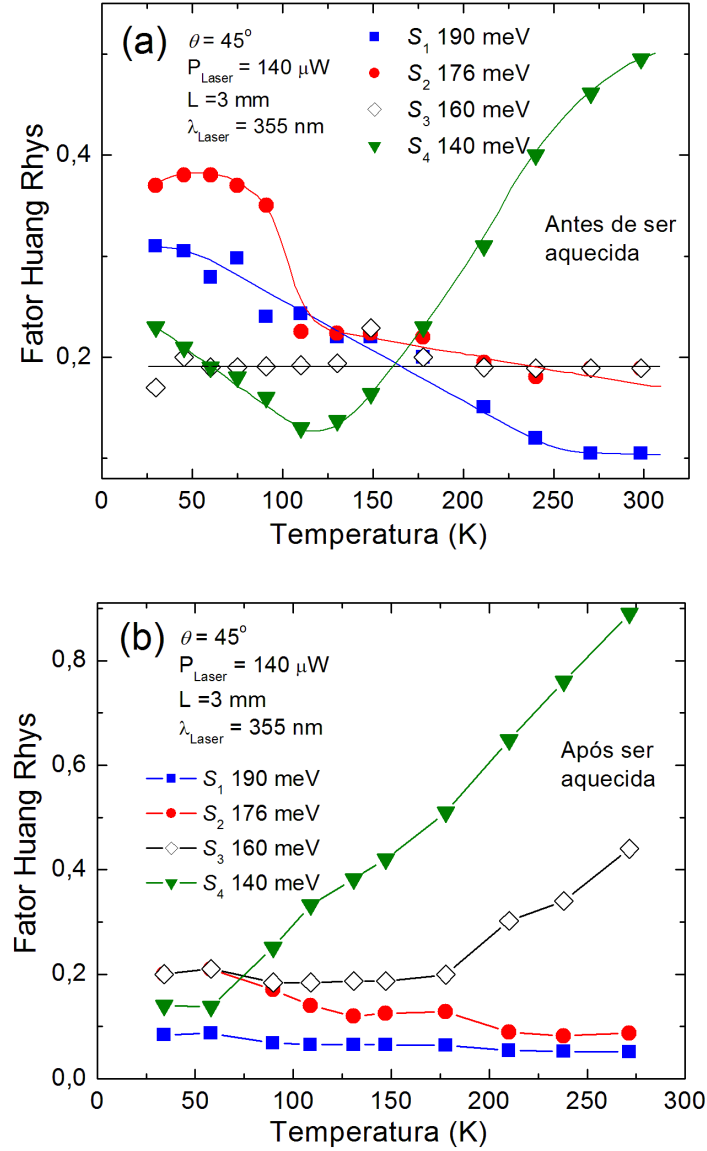


Figura 3.14: Comportamento dos respectivos fatores de Huang-Rhys (S) em função da temperatura para os modos vibracionais efetivos que compõem a primeira banda vibrônica nos espectros de fotoluminescência (a) antes e (b) depois do tratamento térmico.

A dependência dos fatores de Huang-Rhys com a distância X é mostrada na Figura 3.15. É importante notar que a contribuição de S_4 aumenta com a elevação da temperatura e com o aumento da distância X visto nas Figuras 3.14. O valor de S_4 ocorre devido à interação do elétron com o modo de dobramento C-H no plano, ligado ao movimento de torção do anel, que em baixas temperaturas não contribui tanto como observado na Figura 3.14 (a) e 3.14 (b). A ligação C-H está localizada um pouco longe da cadeia principal das moléculas. Portanto, em altas temperaturas sua contribuição se intensifica e domina os outros fatores Huang-Rhys, devido a alta desordem térmica que pode espalhar os elétrons, de modo a tornarem-se menos localizados na cadeia principal ou no anel fenil das moléculas, aumentando a interação com o modo C-H e, conseqüentemente o valor de S_4 . Em temperatura ambiente e para a distância $X = 0 \text{ mm}$, o valor de S_4 é relativamente grande, como esperado (ver Figura 3.15). Com o aumento da distância X , a luz emitida que percorre essa distância excitará elétrons que, conseqüentemente, terão uma maior probabilidade de interagir com os modos C-H, resultando num aumento suplementar de S_4 , o que é efetivamente observado na Figura 3.15.

Apesar do pequeno percentual de oxigênio em volume, menor que 2.0%, dentro da câmara-seca, os espectros de infra-vermelho antes e depois de aquecidas as amostras (Figura 3.16) não tem mostrado um pico específico relacionado à fluorenona, que corresponderia a modos em torno de 1700 cm^{-1} [85]. Observou-se, entretanto, um deslocamento dos modos de infra-vermelho em 1377.1 cm^{-1} e em 1606.8 cm^{-1} antes de aquecer a amostra, para 1364.9 cm^{-1} e 1585.3 cm^{-1} , depois de aquecê-la. As bandas em 1377.1 cm^{-1} e 1364.9 cm^{-1} correspondem ao modo de vibração dos grupamentos CH_3 [86] e, as bandas em 1606.8 cm^{-1} e 1585.3 cm^{-1} correspondem às vibrações do anel fenil [86, 87] na estrutura molecular do polímero.

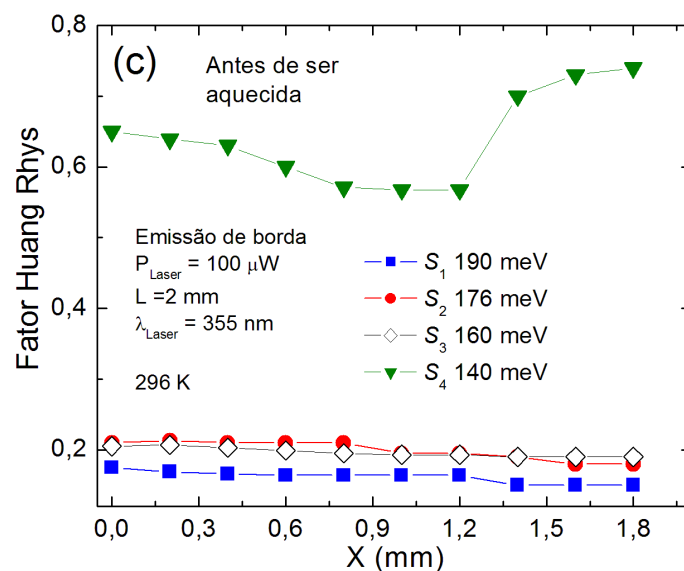


Figura 3.15: Comportamento dos respectivos fatores de Huang-Rhys (S) em função da distância X para os modos vibracionais efetivos que compõem a primeira banda vibrônica nos espectros de fotoluminescência. Esses resultados correspondem ao filme de PDHF-ECZ antes de sofrer o tratamento térmico.

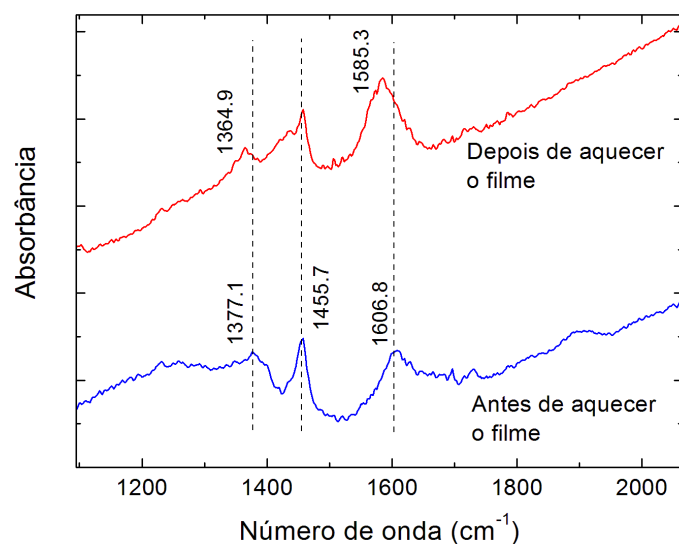


Figura 3.16: Espectros de infravermelho em temperatura ambiente antes e depois do tratamento térmico do filme de PDHF-ECZ sobre substrato de alumínio.

Os espectros de absorção dos filmes poliméricos de PDFH-ECZ, são mostrados na Figura 3.17.

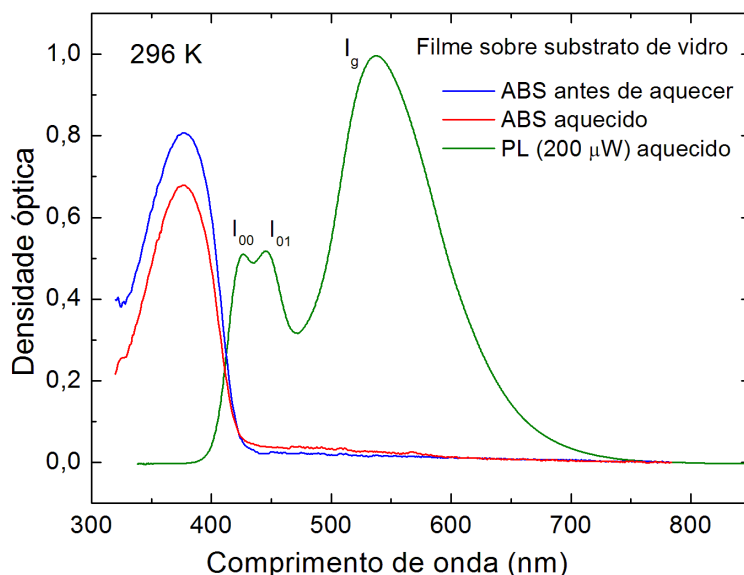


Figura 3.17: Espectros de absorção em temperatura ambiente antes (azul) e depois (vermelho) de aquecidos os filmes e o espectro de fotoluminescência (verde) normalizado, obtido depois do filme ser aquecido sobre o substrato de vidro.

O que é possível observar em ambos os espectros de absorção, é que eles atingem o pico máximo em 377 nm . Entretanto, o espectro do filme após o tratamento térmico apresenta um decréscimo do máximo do pico de absorção e, vê-se claramente, uma cauda suave ser formada na região compreendida entre 420 nm e 590 nm , ligeiramente maior do que antes de ser aquecido. Também na Figura 3.17 é mostrada a curva de fotoluminescência tomada após o aquecimento do filme, onde fica claro e evidente o aparecimento da banda verde. A cauda levemente superior no espectro de absorção após o filme ser aquecido, indicaria a absorção dos estados de excimers delocalizados, correspondendo às regiões de agregados, parcialmente alinhadas, com

um comprimento de conjugação médio maior que nas regiões não-agregadas do filme de PDHF-ECZ. [85, 88, 89] Outros resultados conforme mostrados abaixo apoiarão firmemente esta premissa.

Assumimos que os dois modos Infravermelho (Figura 3.16) são provenientes do copolímero PDHF-ECZ que permaneceu inalterado, não sofrendo nenhum tipo de agregação, mesmo depois do tratamento térmico. Isto é assumido porque eles estão presentes nos espectros de infra-vermelho antes e depois de aquecida a amostra. A relaxação observada de ambos os modos infra-vermelho para menores frequências pode ser entendida como vibrações mais simétricas destes modos depois de aquecido o filme, devido a um ordenamento conformacional maior do copolímero que permaneceu inalterado entre as regiões de agregados. Essa é uma hipótese que indiretamente indica a formação de agregados mas não pode ser considerada uma evidência experimental. Estudos mais específicos devem ser feitos para entendermos a relaxação destes modos no infra-vermelho. No entanto, o principal fato é que esses modos não estão correlacionados à formação de defeitos fluorenona nos filmes PDHF-ECZ.

Se a banda verde tem sua origem devido aos estados de excimers dentro dos agregados, formados depois do filme de PDHF-ECZ ter sido tratado termicamente, podemos esperar que a emissão desses estados delocalizados de excimers se desloque para maiores comprimentos de onda (menor energia) ao esfriarmos o filme. Em baixas temperaturas as vibrações térmicas diminuem e as cadeias poliméricas tendem a apresentar uma maior planicidade. Isso faz com que o comprimento de conjugação médio nos cromóforos das moléculas aumente, o que induz uma diminuição da faixa de energia proibida (*gap*) do copolímero. Assim, o processo de agregação somado aos efeitos do abaixamento da temperatura levaria a um desvio para o vermelho da emissão

da banda verde. Outro efeito esperado após a formação dos agregados seria uma redução da intensidade de emissão dos picos na faixa do azul devido à uma maior migração desses éxcitons no azul para estados de excimers nos agregados. Essa migração de éxcitons do azul para os estados de excimers, com consequente diminuição da emissão no azul, ocorreria em princípio para qualquer temperatura. O desvio para o vermelho da banda verde com o decréscimo da temperatura é verificado experimentalmente (ver Figura 3.18). Na faixa de temperaturas utilizada, a banda verde apresenta um deslocamento de 13 meV para menores energias, entretanto a posição em energia do pico no azul permanece praticamente a mesma.

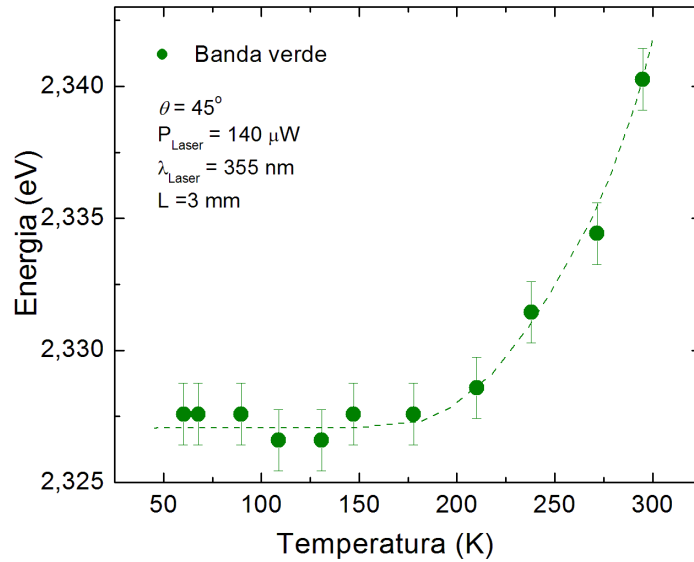


Figura 3.18: Posição do pico de energia da banda verde em função da temperatura para o filme PDHF-ECZ sobre substrato de Si/SiO₂ depois de aquecido, onde atesta-se um desvio para maiores energias da banda verde com o aumento da temperatura.

Nas Figuras 3.19 (a) e 3.19 (b) são mostrados, respectivamente, alguns espectros de fotoluminescência em diferentes potências do laser para os casos antes e depois de aquecidas as amostras e medidas em temperatura ambiente.

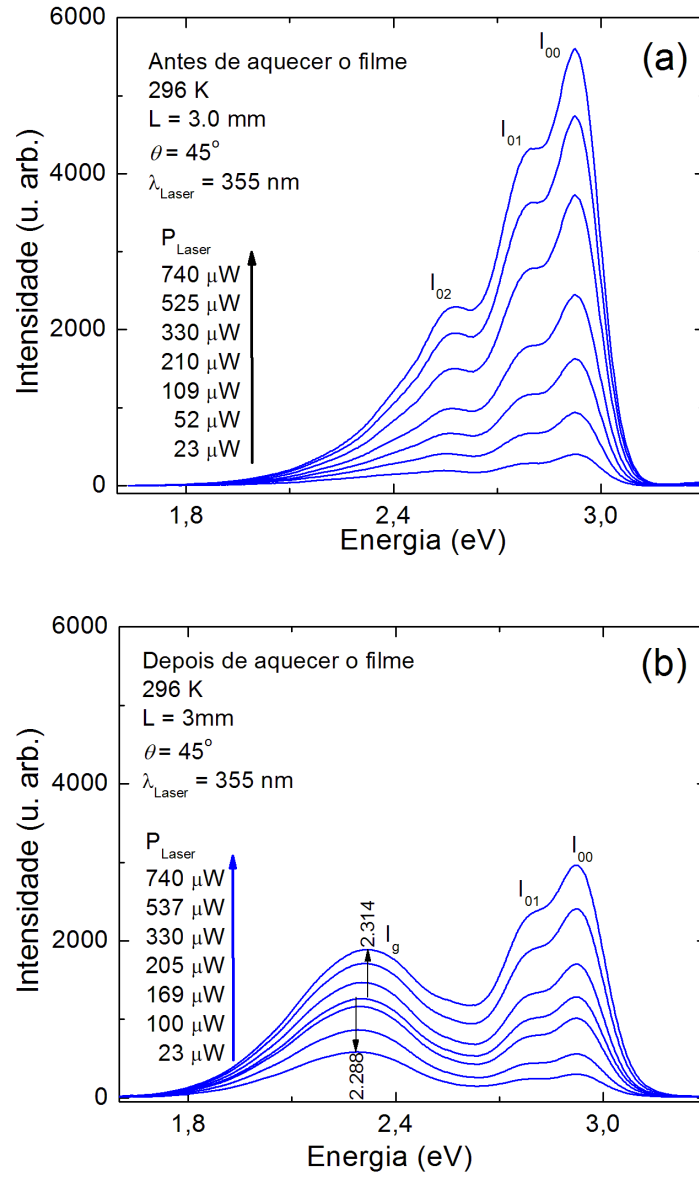


Figura 3.19: Espectros de fotoluminescência, em temperatura ambiente, do filme a 45° para diferentes potências do laser (a) antes e (b) depois de aquecida a amostra. Ressaltamos, na parte b da figura, o aparecimento dos pico I_g da banda verde.

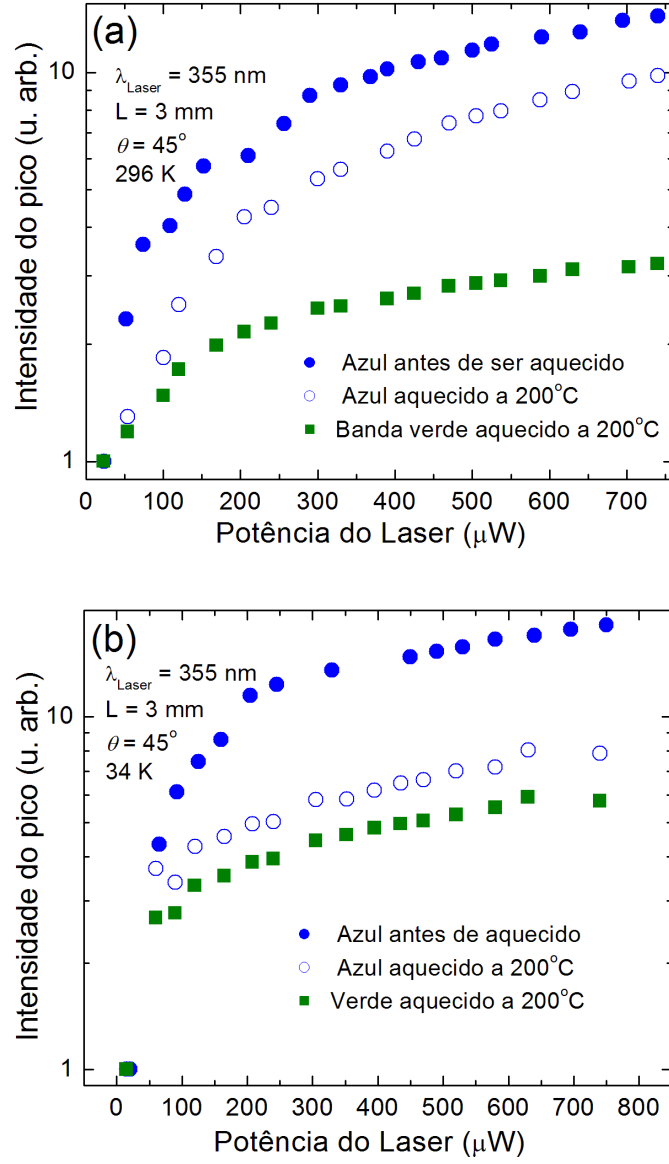


Figura 3.20: Intensidade dos picos de emissão do éxciton azul I_{00} antes e depois de aquecida a amostra e do pico de emissão da banda verde I_g em função da potência de bombeio do laser, (a) em 296 K e (b) em 34 K .

Na Figura 3.20 (a) são mostrados as curvas normalizadas da intensidade em função da potência do laser dos picos das emissões do éxciton azul, antes e depois de aquecida a amostra, e da intensidade de emissão da banda verde. Vemos claramente a redução da intensidade normalizada para os éxcitons de emissão azul após o recozimento do filme se comparado ao caso antes do processo térmico. A título de esclarecimento, as curvas de intensidade não normalizadas também seguem o mesmo comportamento mostrado na Figura 3.20. Essa mesma redução relativa da intensidade de emissão do pico de éxciton no azul, após o tratamento térmico, é também observada a baixas temperaturas (Figura 3.20 (b)), como anteriormente discutido. Assim, parte da diminuição da intensidade de emissão no azul é devida ao efeito de migração desses éxcitons para estados de excimers nos agregados, formados após o tratamento térmico dos filmes.

A redução da intensidade I_{00} do éxciton azul com o aumento da distância X (Figura 3.11) ocorre com um coeficiente de absorção β_2 que é cerca de oito vezes maior que o caso antes do filme ser aquecido (Figura 3.12). Parte dos éxcitons de emissão azul podem, neste caso, simplesmente ser perdidos por processos de espalhamento devido ao aumento da rugosidade depois de aquecida a amostra, rugosidade esta, que foi revelada pelas medidas de microscopia de força atômica (AFM). No entanto, somente o efeito de espalhamento não pode explicar essa intensa redução da luz emitida. Notamos que a formação da banda vibrônica 02 na Figura 3.10 (b), ocorre para energias que correspondem ao início da emissão da banda verde. Vemos também que a intensidade da banda vibrônica 02 é sempre maior que a prevista pela análise de Franck-Condon, visto nas Figuras 3.10 (a) e 3.10 (b). Isto significa que a interação eletrônica com os dois modos vibracionais é relativamente forte e favorece a hipótese de que a migração de éxcitons do azul para estados de

excimers pode ocorrer em parte via relaxações vibracionais que são processos ultra-rápidos, ocorrendo para frações de tempo bem menores que tempos característicos de recombinação.

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) são mostradas nas Figuras 3.21 (a) e 3.21 (b), antes e depois do tratamento térmico do filme de PDHF-ECZ, respectivamente.

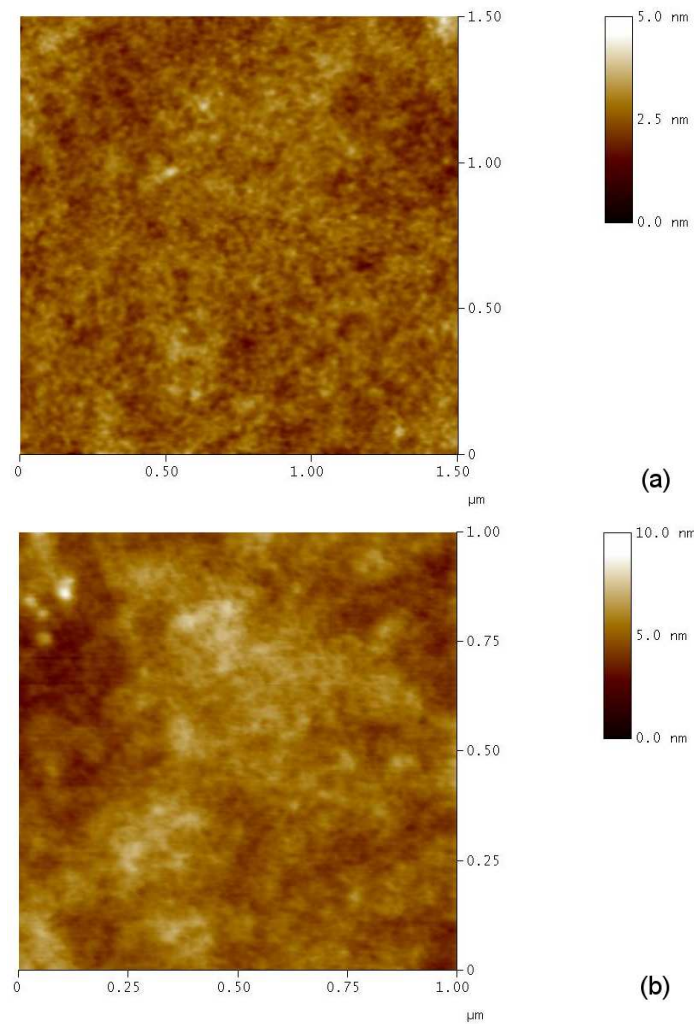


Figura 3.21: Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície do filme PHF-CZ sobre substrato de Si/SiO₂ (a) antes e (b) depois de aquecidas as amostras.

Um aumento da rugosidade média (rms) de 0.294 (antes) para 0.770 nm (depois do tratamento térmico) ao longo de uma área de $1 \times 1 \mu m^2$ foi determinada através das imagens capturadas das superfícies dos filmes de PDHF-ECZ. As regiões que apresentam altos níveis de rugosidade no filme após tratamento térmico, correspondem a regiões de alta probabilidade para formar agregados. Essas regiões cobrem cerca de 70% da superfície na Figura 3.21 (b). Os domínios de agregados possivelmente estariam espalhados aleatoriamente em todo o volume do filme. Em primeira aproximação, a largura estimada desses agregados corresponderia à espessura do próprio filme, da ordem de $\geq 0.1 \mu m$. Assim, os domínios de agregados estariam envoltos por regiões de não-agregados do copolímero PDHF-ECZ, ou seja, os domínios de agregados estariam imersos numa matriz do copolímero PDHF-ECZ. Nestas condições, havendo inúmeros interfaceamentos dos domínios de agregados com as regiões de não-agregados, processos de transferência de energia através do mecanismo Föster [90, 91], poderiam também contribuir para a migração de éxcitons das regiões de não-agregados para os estado de excimers formados nos domínios de agregados.

É importante mencionar que os filmes de PDHF-ECZ, depois de terem sido tratados termicamente e realizadas as medidas, foram redissolvidos em solução de $CHCl_3$ e refeitos. Novas medidas de PL demonstraram a presença da banda verde nos espectros de emissão, evidenciando que sua formação é irreversível, e que, portanto, seria de natureza química. Mesmo que os agregados se estendam aleatoriamente sobre todo o volume do filme e a migração de éxcitons para estados de excimers ocorra, este efeito não destroi de maneira efetiva as propriedades de emissão no azul do copolímero PDHF-ECZ. Como mostrado na Figura 3.19 e nas Figuras 3.20, a emissão do azul aumenta e supera a emissão da banda verde com o aumento da potência de bombeio do

laser. Nessas medidas vemos que a posição de pico da banda verde desloca-se para altas energias (ver setas na Figura 3.19b) com o aumento da potência de bombeio. Para potências cada vez maiores os elétrons excitados passam a popular estados de maior energia. Assim, éxcitons de maior energia que migram para os agregados e populam igualmente estados de excimers de maior energia. Nestas condições as recombinações dentro dos agregados passam a corresponder a emissões que ocorrem a maiores energias. Obviamente que grande parte da emissão da banda verde ocorre como consequência direta da excitação dos elétrons dentro dos agregados pelo laser de bombeio, e estados de excimers de maior energia tornam-se também mais populados. Apesar de corresponderem da ordem de 70% da superfície do filme, o número de domínios de agregados é finito e devem estar em sua totalidade próximos da superfície. Assim, um efeito de saturação mais rápida na população dos estados de excimers seria esperado, como podemos verificar pelo comportamento da curva de intensidade da banda verde em função da potência do laser de bombeio (Figura 3.20).

A presença de agregados e o processo de migração de éxcitons azuis não interfere drasticamente no espalhamento Raman ou na formação das bandas vibrônicas nos espectros de PL. Isto é atestado pela insensitividade dos espectros Raman ao tratamento térmico (Figura 3.13). O comprimento de conjugação médio maior nos agregados parece não modificar o estado conformacional das moléculas, que se afetado alteraria bastante os modos vibracionais dentro dos monômeros e por consequência os modos Raman. Quanto à formação das bandas vibrônicas vemos que os fatores de Huang-Rhys dos principais modos considerados apresentam variações de seus valores qualitativamente parecidas para os casos antes e depois do tratamento térmico do filme de PDHF-ECZ (Figuras 3.14 (a), 3.14 (b) e 3.15).

A sequência dos espectros de eletroluminescência (EL), mostrados na Figura 3.22, é outro resultado que favorece a origem da banda verde no filme do copolímero PDHF-ECZ devido à formação de agregados. O espectro de fotoluminescência (PL) na Figura 3.22 foi obtido numa região do filme de PDHF-ECZ próxima da área ativa do dispositivo.

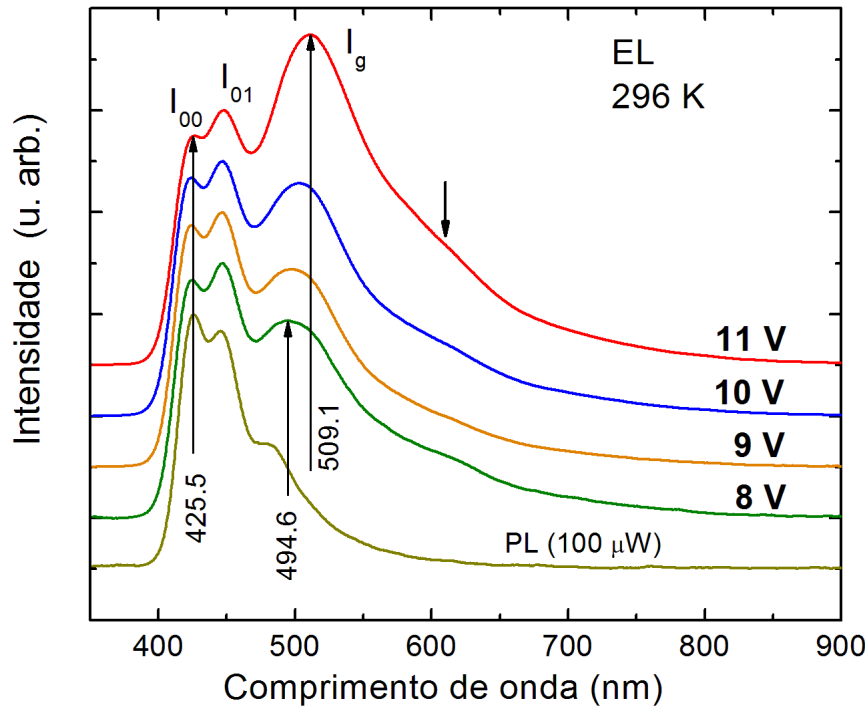


Figura 3.22: Espectros de EL para um OLED com camada ativa de PDHF-ECZ para diferentes tensões. O espectro de PL da camada ativa, tomado numa região do dispositivo próxima da área de emissão, é incluído a título de referência. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade do pico vibrônico I_{01} e deslocados na escala Y para uma melhor comparação. As setas direcionadas para cima indicam o desvio para o vermelho do pico I_g da banda verde com o aumento da tensão. A seta para baixo, indica um ombro extra que aparece nos espectros de EL para maiores comprimentos de onda.

O aspecto da curva de emissão, sem o aparecimento da banda verde, demonstra que efeitos de aquecimento da camada ativa devido às altas tem-

peraturas dentro da câmara evaporadora durante o processo de evaporação do alumínio e/ou do ouro não tiveram maiores consequências. As evaporações dos contatos de alumínio e das partes em ouro, que servem para normalizar o potencial elétrico em toda a extensão da área ativa de emissão do PLED (*Polymer Light Emitting Diode*), foram realizadas sob vácuo em pressões menores que 6.0×10^{-6} torr. Os espectros de EL na Figura 3.22 foram igualmente obtidos na ausência de oxigênio, com os dispositivos sob vácuo, para evitar efeitos de oxidação.

O deslocamento da emissão da banda verde para o vermelho com o aumento da tensão aplicada ao dispositivo, mostrado por setas direcionadas para cima na Figura 3.22, pode ser atribuído à formação de agregados cada vez mais efetiva devido à ação do aumento do campo elétrico aplicado, levando a um aumento de tamanho dos domínios de agregado e, consequentemente, ao aumento do comprimento de conjugação médio das moléculas dentro deles. Ou seja, temos a formação de agregados por um efeito de aquecimento causado pelas altas correntes elétricas através da camada ativa de polímero. Observamos também uma redução da intensidade relativa da banda no azul, que corresponde às mesmas explicações dadas anteriormente. Há ainda nos espectros de EL a aparição de um ombro, indicado pela seta orientada para baixo, não observado nos espectros de PL. Este ombro parece ser independente das tensões aplicadas mas, tem sua formação provavelmente causada pelas modificações conformacionais devido aos efeitos elétricos.

A origem da banda verde na eletroluminescência tem sido discutida por Blisnyuk et al.[85]. A emissão da banda verde pode aparecer devido a oxidação das camadas ativas dos polímeros por causa da camada de óxido de estanho dopados com índio (ITO -*Indium Tin Oxide*) nos PLEDs, que funciona como um reservatório de oxigênio. No entanto essa informação é

contraditória. List et. al. [63], por exemplo, não notaram a ocorrência da banda verde na eletroluminescência de um PLED de poli(9,9'-dialquilfluoreno) sob vácuo. Eles observaram uma emissão relativamente pequena da banda verde somente no caso quando a mesma amostra foi exposta ao ar por 30 minutos de operação contínua do dispositivo. Nosso PLED não foi exposto ao ar durante sua operação. Não encontramos tão pouco nenhuma informação na literatura de resultados que mostrassem o deslocamento para o vermelho observado, e que favoreceriam à degradação da emissão no azul devido à migração desses éxcitons para estados de excimers nos agregados. Considerando que a camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO - *Fluor Tin Oxide*), em nosso dispositivo, não age como uma fonte de oxigênio, a única fonte de oxigênio em nossa estrutura PLED poderia vir somente da pequena porcentagem de oxigênio (menor que 2%) dentro da câmara seca. No entanto, não foram observados traços de fluorenona em nossos espectros Ramans e de infravermelho.

Assim, nossos resultados experimentais favorecem a hipótese que são os estados de excimers nos sítios agregados que dão origem à banda verde no copolímero PDHF-ECZ. Alguns trabalhos tem reportado que os agregados tem uma natureza física, [85, 89]. Outros trabalhos discutem a possibilidade que excimers formados a partir de cromóforos de fluorenona seria a fonte para a emissão da banda verde [89, 92]. Em nosso filme do copolímero PDHF-ECZ os agregados formados depois do tratamento térmico têm uma natureza química e é improvável que suas estruturas estejam ligadas à formação de fluorenonas, uma vez que não observamos nenhum sinal dos defeitos carbonila. Além do que, o deslocamento para o vermelho, observado na emissão da banda verde, aponta para estados de excimers delocalizados, devido ao alto grau da interação intercadeias nos agregados, características estas que são

bastante contrárias ao maior caráter intramolecular dos defeitos fluorenonas.

Embora os resultados experimentais sejam razoavelmente explicados com base na formação de agregados e seus estados de excimers, eles não nos permitem obter uma idéia clara da estrutura dos agregados propriamente ditos. A única indicação experimental que fornece alguma informação vem da variação do modo infravermelho em 1606.8 cm^{-1} , modo este que foi primeiramente atribuído ao modo vibracional do anel fenil mas, ele poderia estar relacionado a modos de aminas aromáticas do tipo H-N-H, H-N-C ou C-N-C ligadas ao anel fenil [93], localizadas nas unidades modificadas dos monômeros de carbazol. Entretanto, esta conjectura necessita ser confirmada experimentalmente.

Conclusões Gerais

Filmes de PDHF-ECZ fabricados pela técnica de *spin-coating*, antes e depois de passarem por um tratamento térmico, foram investigados por uma série de técnicas ópticas e por microscopia de força atômica, para que se pudesse estudar as suas propriedades ópticas e morfológicas. Dentre estas propriedades, está o aparecimento de uma banda verde após a termalização dos filmes.

O aumento da rugosidade do filme, visto nas imagens AFM, foi associado à formação de agregados depois da termalização dos filmes de PDHF-ECZ. A distribuição destes agregados foi estimada em 70% da superfície do filme. Nas medidas de borda, o bombeio é feito incidindo o feixe laser excitador na forma de uma tira-laser focalizada na superfície do filme que se encontra perpendicular ao feixe. Em nossas medidas de borda variamos a distância X da tira-laser com relação à borda clivada da amostra. Nestas condições, com o bombeio na forma de uma tira-laser criamos um guia de onda, permitindo que a luz emitida na área de incidência da tira-laser viaje através da distância X , não iluminada, até atingir a borda do filme. Assim, forçamos a luz emitida e guiada a interagir com o material polimérico do PDHF-ECZ. Pela análise da intensidade de luz recolhida na borda em função da distância X observamos que o nível de absorção dos éxcitons do pico eletrônico azul, foi cerca de 8 vezes maior após a termalização dos filmes. Parte dos éxcitons do pico eletrônico azul, são provavelmente espalhados ou perdidos

devido ao aumento da rugosidade na superfície dos filmes, no entanto, apenas este efeito de espalhamento não é o suficiente para explicar este aumento expressivo na absorção após o tratamento térmico. Uma migração relativamente importante dos éxcitons azuis através dos estados de excimers dentro dos agregados deve ocorrer, contribuindo para a emissão da banda verde, e explicando ao mesmo tempo a forte diminuição na intensidade de emissão de borda do azul, observada experimentalmente.

A redução na intensidade de emissão dos éxcitons azuis após a termalização dos filmes, comparado ao caso antes de serem termalizados foi também observado para medidas em diferentes temperaturas e nas medidas com o aumento da potência de bombeio do laser. Na sequência de medidas com o aumento da potência do laser para uma montagem de excitação a 45° , a banda verde satura rapidamente enquanto que a intensidade de emissão dos éxcitons do pico azul continua crescendo e supera a intensidade de emissão da banda verde. Os estados de excimers, responsáveis pela emissão da banda verde são populados pelo bombeio do laser pulsado em 355 nm . Com o aumento da potência de bombeio, a rápida migração dos éxcitons azuis devido ao mecanismo Föster e/ou relaxação vibracional para os estados de excimers dentro dos agregados, levaria a intensidade de emissão da banda verde a uma condição de saturação mais acelerada devido à maior ocupação dos estados dos excimers. Uma outra contribuição para a saturação da banda verde seria causada por modos vibracionais adicionais dentro dos agregados. Ou seja, mesmo havendo uma grande densidade de estados dentro dos agregados, emissões radiativas dariam lugar a emissões não radiativas causadas pela relaxação de estados de excimers via interação com estes modos vibracionais suplementares.

A invariabilidade da intensidade relativa nos espectros Raman e as vari-

ações dos fatores de Huang-Rhys que apresentam um mesmo comportamento qualitativo com a temperatura e com o aumento da distância X , antes e depois da termalização, também favorecem a suposição da existência de estados de excimers nos sítios agregados. As cadeias poliméricas parcialmente alinhadas nos agregados, com um comprimento de conjugação médio relativamente maior não afetam o estado de conformação das moléculas, e portanto, não criam efeitos torcionais, ou emaranhamentos de moléculas que poderiam realmente influenciar as frequências de vibração dos modos Raman.

Em nossos estudos nos filmes do copolímero PFH-ECZ os agregados formados após a termalização tem uma natureza química e suas estruturas são improváveis de serem analisadas como provenientes dos defeitos fluorenona, uma vez que, não encontramos nenhuma assinatura experimental que confirmasse isso. Em suma, os deslocamentos para o vermelho (*red-shift*) observados na emissão da banda verde com a temperatura e nas medidas de eletroluminescência apontam para estados de excimers delocalizados (alta interação intercadeia) nos agregados, ao invés de transições $\pi - \pi^*$ de caráter intramolecular devido aos defeitos fluorenona.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Electrical-conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Letters*, **39**, 1098 (1977).
- [2] M. Durrani, Physicist shares chemistry nobel prize - Alan Heeger, Alan MacDiarmid and Hideki Shirakawa, *Physics World*, **13**, 6 (2000).
- [3] R. Friend, Inclusion of chalcogens raises electronmobility, *Nature*, **329**, 14, (1987).
- [4] R. Friend, Making multilayered samples, *Nature*, **331**, 118 (1988).
- [5] R. H. Friend, J. H. Burrougues, Charge injection in conjugated polymers in semiconductor-device structures, *Faraday Discussions*, **88**, 213 (1989).
- [6] J. H. Burrougues, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **347**, 539 (1990).
- [7] D. D. C. Bradley, et al, Light-emission from poly(para-phenylenevinylene): a comparison between photoluminescence and electroluminescence, *Synthetic Metals*, **43**, 3135 (1991).
- [8] R. Friend , Bringing molecules to order, *Nature*, **352**, 377 (1991).

- [9] A. R. Brown, et al., Electroluminescence from multilayer conjugated polymer devices - spatial control of exciton formation and emission, *Chemical Physics Letters*, **200**, 46 (1992).
- [10] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, A. B. Holmes, Polymer leds, *Physics World*, **5**, 42 (1992).
- [11] R. H. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, Polymer diodes, *Physics World*, **12**, 35 (1999).
- [12] R. H. Friend, et al., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, **397**, 121 (1999).
- [13] D. D. C. Bradley, R. H. Friend, T. Hartmann, E. Marseglia, Structural studies of oriented precursor route conjugated polymers, *Synthetic Metals*, **17**, 473 (1987).
- [14] D. D. C. Bradley, G. P. Evans, R. H. Friend, Characterization of poly(phenylenevinylene) by infrared and optical-absorption, *Synthetic Metals*, **17**, 651 (1987).
- [15] L. Smilowitz, A. J. Heeger, Photoinduced absorption from triplet excitations in poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene) oriented by gel-processing in polyethylene, *Synthetic Metals*, **48**, 193 (1992).
- [16] Z. K. Wu, S. X. Wu, Y. Q. Liang, Monolayer behavior and LB film structure of poly(2-methoxy-5-(n-hexadecyloxy)-p-phenylene vinylene) *Langmuir*, **17**, 7267, (2001).

- [17] I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, Highly conducting poly(phenylene vinylene) derivatives via Soluble precursor process, *Synthetic Metals*, **17**, 639, (1987).
- [18] D. D. C. Bradley, R. H. Friend, Photoexcitation in poly(phenylenevinylene), *Journal of Molecular Electronics*, **5**, 19 (1989).
- [19] G. Gustafsson, G. M. Treacy, Y. Cao, F. Klavetter, et al., The plastic led - a flexible light-emitting device Using a Polyaniline Transparent Electrode, *Synthetic Metals*, **57**, 4123 (1993).
- [20] M. A. T. da Silva, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, I. Silvestre, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, Identification of the optically active vibrational modes in the photoluminescence of MEH-PPV films, *J. Chem. Phys.*, **128**, 094902 (2008).
- [21] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. Dipietro, J. Salem, J. A. Goitia, Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes, *Journal of Applied Physics*, **79**, 2745, (1996).
- [22] D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, P. Elliker, et al., Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core-level photoabsorption spectroscopy, *Applied Physics Letters*, **68**, 2046 (1996).
- [23] J. C. Scott, et al., MEH-PPV light-emitting diodes: mechanisms of failure, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a*, **283**, 57 (1996).
- [24] M. Atreya, et al., Stability studies of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl hexyloxy)-p-(phenylene vinylene), *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 287 (1999).

- [25] R. K. Khillan, Y. Su, K. Varahramyan, 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*, **483**, 416 (2005).
- [26] M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, New well-defined poly(2,7-fluorene) derivatives: Photoluminescence and base doping, *Macromolecules*, **30**, 7686 (1997).
- [27] M. Kreyenschmidt, et al., Thermally stable blue-light-emitting copolymers of poly(alkylfluorene), *Macromolecules*, **31**, 1099 (1998).
- [28] I. S. Millard, High-efficiency polyfluorene polymers suitable for RGB applications, *Synthetic Metals*, **111**, 119 (2000).
- [29] A. P. Kulkarni, S. A. Jeneke, Blue light-emitting diodes with good spectral stability based on blends of poly(9,9-dioctylfluorene): interplay between morphology, photophysics, and device performance, *Macromolecules*, **36**, 5285 (2003).
- [30] H. J. Cho, et al., Synthesis and characterization of thermally stable blue light-emitting polyfluorenes containing siloxane bridges, *Macromolecules*, **36**, 6704 (2003).
- [31] J. Jacob, et al., Poly(tetraaryllindenofluorene)s: New stable blue-emitting polymers, *Macromolecules*, **36**, 8240 (2003).
- [32] D. H. Huang, M. J. Park, J. H. Lee, EL properties of stable blue light-emitting polyfluorene copolymers, *Materials Science and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, **24**, 201 (2004).

- [33] J. Lee, et al., Stabilized blue luminescent polyfluorenes: Introducing polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Macromolecules*, **37**, 8523 (2004).
- [34] K. S. Lee, et al., Synthesis and characterization of stable blue light-emitting poly(spirobifluorene) derivatives containing alkoxy group, *Journal of Polymer Science Part a*, **43**, 2316 (2005).
- [35] E. Aharon, et al., Stable blue emission from a polyfluorene/layered-compound guest/host nanocomposite, *Advanced Functional Materials*, **16**, 980 (2006).
- [36] C. L. Chocos, et al., Thermally stable blue emitting terfluorene block copolymers. *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 4657 (2006).
- [37] Y. H. Tseng, et al., Stable organic blue-light-emitting devices prepared from poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)], *Macromolecules*, **38**, 10055 (2005).
- [38] P. I. Shih, et al., Stable and efficient white electroluminescent devices based on a single emitting layer of polymer blends, *Advanced Functional Materials*, **16**, 1582 (2006).
- [39] Z. J. Zhao, et al., Fluorescent, carrier-trapping dopants for highly efficient single-layer polyfluorene LEDs, *Advanced Functional Materials*, **17**, 2203 (2007).
- [40] H. Cheun, et al., Polymer light emitting diodes and poly(di-n-octylfluorene) thin films as fabricated with a microfluidics applicator, *Journal of Applied Physics*, **100**, 73510 (2006).

- [41] Z. Q. Yu, et al., Synthesis, characterization, and optoelectronic properties of two new polyfluorenes/poly(p-phenylenevinylene)s copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 3955 (2006).
- [42] Y. K. Lee, et al., White polymer light-emitting diode based on polymer blending, *Journal of the Korean Physical Society*, **49**, 1042 (2006).
- [43] M. S. Liu, et al., Material and interface engineering for highly efficient polymer light emitting diodes, *Polymer Reviews*, **46**, 7 (2006).
- [44] B. S. Kim, et al., Synthesis and effect on t-butyl PBD of the blue light emitting poly(phenyl-9,9-dioctyl-9',9'-dihexanenitrile)fluorine, *Macromolecular Research*, **14**, 343 (2006).
- [45] J. Kanicki, et al., Optoelectronic properties of poly(fluorene) co-polymer light-emitting devices on a plastic substrate, *Journal of the Society for Information Display*, **13**, 993 (2005).
- [46] S. F. Chung, et al., High luminescence polarized polymer light-emitting diodes fabricated using aligned polyfluorene, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters and Express Letters*, **45**, 60 (2006).
- [47] A. C. Bloise, et al., Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV, *Physical Review B*, **71**, 227 (2005).
- [48] R. F. Cossielo, et al., Photoluminescence and relaxation processes in MEHPPV, *Macromolecules*, **38**, 925 (2005).
- [49] K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene), *J. Phys.: Condens. Matter*, **5**, 7155 (1993).

- [50] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, E. R. Bittner, K. Müllen, Rigorous Frank-Condon absorption and emission spectra of conjugated oligomers from quantum chemistry, *J. Chem. Phys.*, **113**, 11372 (2000).
- [51] P. S. O. Patrício, H. D. R. Calado, F. A. C. de Oliveira, A. Righi, B. R. A. Neves, G. G. Silva, L. A. Cury, Correlation between thermal, optical and morphological properties of heterogeneous blends of poly(3-hexylthiophene) and thermoplastic polyurethane, *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 7529 (2006).
- [52] S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf, Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation, *Phys. Rev. B*, **67**, 125204 (2003).
- [53] E. Mulazzi, A. Ripamonti, L. Athouel, J. Wery, S. Lefrant, Theoretical and experimental investigation of the optical properties of poly(paraphenylene): Evidence of chain-length distribution, *Phys. Rev. B*, **65**, 085204 (2002).
- [54] K. C. Gordon, T. M. Clarke, D. L. Officer, S. B. Hall, G. E. Collis and A. K. Burrell, Vibrational spectra and calculations on substituted terthiophenes, *Synthetic Metals*, **137**, 1367 (2003).
- [55] J. G. Müller, M. Anni, U. Scherf, J. M. Lupton, J. Feldmann, Vibrational fluorescence spectroscopy of single conjugated polymer molecules, *Phys. Rev. B*, **70**, 035205 (2004) .
- [56] G. C. Faria, **Estudo da estrutura e dinâmica molecular em filmes de polifluorenos e correlações com a fotoluminescência**, UFS-CAR (2008).

- [57] K. Asada, T. Kobayashi, H. Naito, Temperature dependence of photoluminescence in polyfluorene thin films - Huang-Rhys factors of as-coated, annealed and crystallized thin films, *Thin Solid Films*, **499**, 192 (2006).
- [58] L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, R. L. Moreira, H. Chacham, Asymmetric line shape in the emission spectra of conjugated polymer thin films: An experimental signature of one-dimensional electronic states, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3836 (2004).
- [59] P. Chen, G. Yang, T. Liu, T. Li, M. Wang, W. Huang, On the nature of the fluorenone-based emission in oxidized poly(dialkyl-fluorene)s, Optimization of opto-electronic property and device efficiency of polyfluorenes by tuning structure and morphology, *Polym. Int.*, **55**, 473 (2006).
- [60] A. P. Kulkarni, X. Kong, S. A. Jenekhe, Fluorenone-Containing Polyfluorenes and Oligofluorenes: Photophysics, Origin of the Green Emission and Efficient Green Electroluminescence, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 8689 (2004).
- [61] E. Zojer, A. Poganttsch, E. Hannebicq, D. Beljone, J. L. Brédas, E. J. W. List, Green emission from poly(fluorene)s: The role of oxidation, *J. Chem. Phys.*, **117**, 6794 (2002).
- [62] M. Gaal, E. J. W. List, U. Scherf, Excimers or Emissive On-Chain Defects?, *Macromolecules*, **36**, 4236 (2003).
- [63] E. J. W. List, M. Gaal, R. Guentner, P. S. de Freitas, U. Scherf, The role of keto defect sites for the emission properties of polyfluorene-type materials, *Synth. Met.*, **139**, 759 (2003).
- [64] Organic Semiconductors: The Basics. 2003. Disponível em <<http://www.orgworld.de>> Acesso em 15 jan. 2009.

- [65] G. Malliaras, R. Friend, An organic electronics primer, *Physics Today*, **58**, 53 (2005).
- [66] Guillet, J., **Polymer photophysics and photochemistry**, Cambridge University, Cambridge, (1987).
- [67] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger, Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene, *Phys. Rev. B*, **44**, 8652 (1991).
- [68] D. J. Griffiths, **Introduction to Quantum Mechanics**, Prentice-Hall (1995).
- [69] F. A. C. Oliveira, **Efeito da temperatura nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados**, UFMG (2004).
- [70] I. R. Grova, **Síntese e Caracterização Estrutural e Eletro-óptica do Poli(9,9'-n-di-hexil-2,7-fluoreno-diilvinileno-alt-2,5- tiofeno)**, UFPR (2007).
- [71] <http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/>
- [72] M. V. M. Pereira, **Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz**, UFMG (2009).
- [73] J. R. Lakowicz, **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, (1999).
- [74] D. Braun, Semiconducting Polymer LEDs, *Materials Today*, **5**, 32 (2002).
- [75] H. Yamamoto, J. Wilkinson, J. P. Long, K. Bussman, Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes, *Nano Letters*, **5**, 2485 (2005).

- [76] N. Ananthakrishnan, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, J. R. Reynolds, Tuning polymer light-emitting device emission colors in ternary blends composed of conjugated and nonconjugated polymers, *Macromolecules*, **38**, 7660 (2005).
- [77] J. Yu, et al., Temperature effect on the electronic spectra of poly(phenylenevinylene), *Synthetic. Metals*, **82**, 159, (1996).
- [78] C. A. M. Borges, **Processos Radiativos e não Radiativos em Polímeros Conjugados Emissores de Luz**, UFSCAR, (2001).
- [79] M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Sims, A. J. Cadby, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, The effect of morphology on the temperature-dependent photoluminescence quantum efficiency of the conjugated polymer poly(9,9-dioctylfluorene), *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 9975 (2002).
- [80] Z. Li, H. Meng, **Organic Light-Emitting Material and Devices**, New York: CRC Press, 2007, ISBN 1574445749.
- [81] L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, Dependence of the vibronic emission on self-absorption and re-emission processes in conjugated polymers, **J. Appl. Phys.**, **100**, 093105 (2006).
- [82] M. Ariu, D. G. Lidzey, M. Laventriev, D. D. C. Bradley, M. Jandke, P. Strohriegl, A study of the different structural phases of the polymer poly(9,9'-dioctyl fluorene) using Raman spectroscopy, *Synth. Met.*, **116**, 217 (2001).
- [83] C. Volz, M. Arif, S. Guha, Conformations in dioctyl substituted polyfluorene: A combined theoretical and experimental Raman scattering study, *J. Chem. Phys.*, **126**, 064905 (2007).

- [84] M. Arif, S. Guha, A. Tsami, U. Scherf, Probing electronic excitations in organic light-emitting diodes via Raman scattering, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 252105 (2007).
- [85] V. N. Bliznyuk, S. A. Carter, J. C. Scott, G. Klärner, R. D. Miller, D. C. Miller, Electrical and Photoinduced Degradation of Polyfluorene Based Films and Light-Emitting Devices, *Macromolecules*, **32**, 361 (1999).
- [86] X. Liu, X. Xu, Q. Zhuang, Z. Han, Synthesis and Optical Properties of Novel Conjugated Rigid-Rod Polymer Derived from Fluorene and Benzobisoxazole, *Polymer Bulletin*, **60**, 765 (2008).
- [87] Brian C. Smith, **Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach**, CRC Press 1999, ISBN 0849324637, 9780849324635.
- [88] M. Ariu, M. Sims, M. D. Rahn, J. Hill, A. M. Fox, D. G. Lidzey, M. Oda, J. Cabanillas-Gonzalez, D. D. C. Bradley, Exciton migration in beta-phase poly(9,9-dioctylfluorene), *Phys. Rev. B*, **67**, 195333 (2003).
- [89] T. A. M. Ferenczi, M. Sims, D. D. C. Bradley, On the nature of the fluorenone-based emission in oxidized poly(dialkyl-fluorene)s *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 045220 (2008).
- [90] A. Shoustikov, Y. You, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Orange and red organic light-emitting devices using aluminum tris(5-hydroxyquinoxaline), *Synth. Met.*, **91**, 217 (1997).
- [91] T. Virgili, D. G. Lidzey, D. D. C. Bradley, Efficient Energy Transfer from Blue to Red in Tetraphenylporphyrin-Doped Poly(9,9-dioctylfluorene) Light-Emitting Diodes, *Adv. Mater.*, **12**, 58 (2000).

- [92] M. Sims, D. D. C. Bradley, M. Ariu, M. Koeberg, A. Asimakis, M. Grell, D. G. Lidzey, Understanding the origin of the 535 nm emission band in oxidised poly(9,9-dioctylfluorene): The essential role on inter-chain/inter-segment interactions, *Adv. Funct. Mat.*, **14**, 765 (2004).
- [93] John Coates, **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach**, in **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, R.A. Meyers (Ed.) pp. 10815 - 10837, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2000.