



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA - UFU

INSTITUTO DE FÍSICA

GRUPO DE ESPECTROSCOPIA DE MATERIAIS – G.E.M.

ESTÁCIO PAIVA DE ARAÚJO

**Estudos de blendas poliméricas com aplicações em
células eletroquímicas emissoras de luz (LEC)**

Uberlândia – MG

2017

Aluno: Estácio Paiva de Araújo

Orientadora: Prof^a. Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond

ESTUDOS DE BLENDA POLIMÉRICAS COM APLICAÇÕES EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS EMISSORAS DE LUZ (LEC)

Dissertação apresentada com
requisito para a obtenção do título
de Mestre, pelo Programa de pós-
graduação da Faculdade de Física,
pela Universidade Federal de
Uberlândia.

Uberlândia, fevereiro de 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A659e Araújo, Estácio Paiva de, 1988-
2017 Estudos de blendas poliméricas com aplicações em células
eletroquímicas emissoras de luz (LEC) / Estácio Paiva de Araújo. - 2017.
88 f. : il.

Orientador: Raigna Augusta da Silva Zadra Armond.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.

1. Física - Teses. 2. Eletrólitos - Teses. 3. Espectroscopia Raman -
Teses. 4. Polímeros conjugados - Teses. I. Armond, Raigna Augusta da
Silva Zadra. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-
Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA




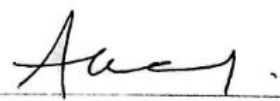
ESTÁCIO PAIVA DE ARAÚJO

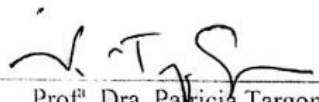
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 17 de Fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dra. Raigna Augusta da Silva Zadra Armond
Universidade Federal de Uberlândia - UFU


Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla
Universidade Federal de Uberlândia - UFU


Prof.^a Dra. Patrícia Targon Campana
Universidade de São Paulo - USP

Agradecimentos:

Primeiramente agradeço à Deus, pois mesmo sabendo que existem Leis que regem a vida humana, Ele ainda está além disso, fazendo com que meus sonhos se realizem.

Agradeço à Adryelle que esteve ao meu lado e tem ouvido as minhas ideias todos os dias; agradeço também a minha mãe Maria José de Paiva e ao meu pai Vilberto Evangelista de Araújo, pois eles sempre me apoiaram desde o início da minha vida; sempre cuidaram de mim, principalmente, nos momentos mais complicados, as minhas irmãs e também aos amigos de turma no mestrado.

À minha orientadora, pois sem ela não saberia nem mesmo como começar alguma coisa na Física; sem falar a grande paciência dela comigo e o apoio; eu a vejo como um exemplo a ser seguido.

Agradeço às agências de fomento Fapemig, CAPES e CNPq que me deram o incentivo de uma bolsa de estudo e a Universidade Federal de Uberlândia.

Agradeço aos amigos que fiz, principalmente aos do GEM; pois sempre que precisei de algo, eles estavam ao meu lado para me ajudar.

SUMÁRIO:

I. RESUMO.....	V
II. ABSTRACT.....	VI
III. LISTA DE FIGURAS.....	VII
IV. LISTA DE TABELAS.....	X
V. LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO 2 - REVISÃO DOS MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	4
2.1. Polímeros.....	4
2.2. Eletrólitos Poliméricos - EP	6
2.3. Polímeros conjugados - PC.....	9
2.4. Espectroscopia de Absorção Óptica - AO.....	10
2.5. Fotoluminescência - PL	12
2.6. Espectroscopia Raman	13
2.7. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	15
2.8. Dispositivos Eletro-ópticos.....	16
CAPITULO 3 - OBJETIVOS.....	18
3.1. Objetivos Gerais.....	18
3.2. Objetivos específicos	18
CAPITULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1. Preparação dos materiais.....	19
4.2. Deposição do filme <i>casting</i> e <i>spin-coating</i>	21
4.3. Caracterização óptica e estrutural.....	22
4.3.1. Absorção Óptica	22
4.3.2. Fotoluminescência	23
4.3.3. Espectroscopia Raman	23
4.4. Caracterização Microscópica - AFM.....	25
4.5. Medidas Elétricas – Curvas I x V.....	26

CAPITULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5.1. Blenda com o MEH-PPV.....	25
5.1.1 Absorção.....	25
5.1.2 Fotoluminescência.....	28
5.1.3 Espectroscopia Raman	33
5.1.4 AFM.....	42
5.2. Blenda com o BEHP-PPV	44
5.2.1 Absorção.....	45
5.2.2 Fotoluminescência.....	47
5.2.3 Espectroscopia Raman.....	52
5.2.4 AFM.....	63
5.3-Medidas Elétricas	67
CAPITULO 6 – CONCLUSÕES	69
CAPITULO 7 - REFERÊNCIAS.....	71

I. RESUMO

Nesse trabalho temos como objetivo estudar blendas poliméricas, capazes de serem aplicadas em camadas ativas para a Célula Eletroquímica Emissora de Luz (LEC). Os materiais escolhidos para a formação da camada ativa foram os polímeros conjugados: o poli [2-metóxi-5-(2-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno]- MEH-PPV e o Poli [2-(2',5'-bis(2"-etilhexiloxi)fenil)-1,4-fenilenovinileno]- BEHP-PPV e dois conjuntos de eletrólitos poliméricos: o polióxido de etileno bloco polietileno (PE-*b*-POE) complexado com o sal inorgânico, o perclorato de lítio (LiClO₄)[†] e o triflato de lítio (LiCF₃SO₃). Para confeccionar as blendas, foram preparadas soluções dos eletrólitos em acetonitrila e dos polímeros conjugados em THF. As blendas foram preparadas nas concentrações de 6,5%; 7,5% e 8,5% de sal. Essa faixa de concentração otimiza às propriedades estruturais e elétricas do EPs e com isso podemos sugerir um dispositivo eletro-óptico. As análises dos resultados mostram que as propriedades ópticas de absorção e emissão das blendas com o BEHP-PPV as modificações mais relevantes com a presença do EP do que no sistema com o MEH-PPV. Já na análise vibracional notamos que somente nas blendas com o BEHP-PPV foi possível identificar os modos vibracionais referentes aos sais dissociados nos EPs. Nas medidas de superfície nota-se uma forte agregação em ambos os PC, de forma que o solvente interage fracamente com essa classe de polímeros, nas blendas confirmamos com a ajuda do AFM a separação de fase. Por fim, das medidas de I x V observamos que a blenda BEHP-PPV com 8,5% de sal LiClO₄, possui maior corrente. Efeito de resistência negativa também foi observado para as blendas, que poder ser atribuído por modificações nas propriedades na estrutura de banda do PC.

[†] L. A. Guilherme *et. al.* , *Electrochimica Acta*, **53** (2007), 1503-1511.

Palavras – Chaves: MEH-PPV, BEHP-PPV, Eletrólitos Poliméricos, Espectroscopia Raman, AO, PL e LEC.

II. ABSTRACT

In this work polymer blends were studied, which were capable of being the active layer in Light Emitting Cell (L.E.C.). The materials chosen for the formation of the active layer were the poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]- MEH-PPV and the Poli(2,5-bis(2'-ethyl-hexyl)-1,4-phenylenevinylene]- BEHP-PPV and two systems polymer electrolytes, poly (ethylene oxide) block polyethylene (PE-*b*-POE), complexed with inorganic salts, Lithium Perchlorate (LiClO₄)[†] and Lithium Triflate (LiCF₃SO₃). To obtain the blends, the solutions of polymer electrolytes were prepared in acetonitrile and the conjugated polymer were prepared in THF. The salt concentration was varied in the range of 6,5%, 7,5% and 8,5%. The results show that the optical properties, absorption and emission, of the BEHP-PPV blends are more modified with the presence of the electrolytes then the MEH-PPV systems. However, in the MEH-PPV blends the vibrational modes of salt dissociated weren't observed, suggesting high aggregation proven surface measurements. The AFM images help us confirm the phase separation of the blends. IxV curves reveal that BEHP-PPV blend of 8,5% with Lithium Perchlorate optimized the current and negative resistance effects are also observed in this LEC.

[†] L. A. Guilherme *et. al.* , *Electrochimica Acta*, **53** (2007), 1503-1511.

Key-words: MEH-PPV, BEHP-PPV, polymer electrolytes, Raman Spectroscopy, OA, PL and LEC.

III. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um LED (Illustration © Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences).	1
Figura 2: Esquema de um OLED [8].....	2
Figura 3: Recentes progressos em LECs [10].	3
Figura 4: Esquema de diferentes tipos de cadeia polimérica.....	4
Figura 5: Esquema de Homopolímero e Copolímero.....	5
Figura 6: Medidas de transição de fase para blendas, em função da concentração do sal perclorato de lítio [7].	6
Figura 7: Estrutura helicoidal do Polióxido de etileno, também dita esfera de solvatação [15].	7
Figura 8: Condutividade em função da temperatura, blendas variando A) o EP e B) PC[7].....	8
Figura 9: Diagrama esquemático mostrando a parte conjugada (cilindros) e não-conjugada (linha) [adaptado da ref. 17].....	9
Figura 10: Esquema do modelo físico mostrando os níveis de energia da cadeia polimérica conjugada [18].	10
Figura 11: A esquerda temos um esquema dos níveis de energia de um PC e a direita temos as possíveis transições que é devido ao fóton absorvido [21].....	10
Figura 12: Decaimento do LUMO para o HOMO e transferência de energia. Fenômeno de Fotoluminescência para polímeros semicondutores [18,19].....	12
Figura 13:Espalhamento Raman no esquema, à esquerda conservação da energia e a direita modificação da frequência da luz devido a interação com a rede. [23].	13
Figura 14: A direita temos o esquema do funcionamento do AFM, a esquerda perfil do filme durante a medida da espessura.	15
Figura 15: esquema da estrutura de "sanduíche" do OLED e LEC [1].	15
Figura 16: esquema de transporte de cargas em a) e b) funcionamento de um PLED e c) e d) o funcionamento de um LEC [26].	17
Figura 17:Esquema da estrutura química dos polímeros conjugados utilizados.....	19
Figura 18: Esquema da deposição de filme <i>casting</i> [30].....	20
Figura 19: Esquema da deposição de filme <i>spin-coating</i> [29]	21
Figura 20: Espectrofotômetro <i>Femto</i> , equipamento usado para medidas de absorção. .	21
Figura 21: Esquema de um alinhamento óptico para medidas de PL [30].	22
Figura 22: Espectrofotômetro (<i>Horiba</i>) utilizado para obter os espectros Raman das blendas.	23
Figura 23:Equipamento de AFM utilizados para fazer as medidas de microscopia.	23
Figura 24: Keithley 2410 C utilizado para fazer as medidas elétricas.	24
Figura 25: Espectros de absorção óptica das blendas em soluções: em azul as amostras com o sal Triflato (-O ₃); e em verde com o sal Perclorato (-O ₄).	25
Figura 26: Espectros de absorção óptica das blendas em filmes <i>casting</i> : em verde as amostras com o sal triflato (-O ₃); e em azul com o sal perclorato (-O ₄).	25
Figura 27: Comparação entre os espectros da solução (sólido) e filme das blendas (abertos) com MEH-PPV: quadrado referente às blendas com o perclorato, e círculos às blendas com o sal triflato.....	26

Figura 28: Espectros de PL das blendas em soluções com MEH-PPV. Em verde as com os EP com o sal triflato e em azul as amostras que contém o sal perclorato.....	27
Figura 29: Espectros de PL das blendas com o MEH-PPV na forma de filme: em verde blendas com o sal triflato e em azul blenda com o sal perclorato.	28
Figura 30: Comparação entre os espectros da PL em solução (cheio) e filme (vazio), para a blenda com 8,5% de sal: -O ₄ usamos círculos e -O ₃ usamos quadrados.....	29
Figura 31: Espectros de PL das blendas em filme: a esquerda blendas com o sal perclorato a direita blendas com o sal triflato.....	31
Figura 32: Espectros Raman dos EPs em função da concentração do sal triflato de lítio.	33
Figura 33: Espectros Raman dos EPs em função da concentração do sal perclorato de lítio.....	34
Figura 34: Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV + EPs com sal LiClO ₄	36
Figura 35: Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV + EPs com sal LiCF ₃ SO ₃ ..	37
Figura 36: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV utilizando o sal LiClO ₄ , para a região de vibração da ligação C=C.	39
Figura 37: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV utilizando o sal LiCF ₃ SO ₃ , para a região de vibração da ligação C=C.....	40
Figura 38: Imagens AFM e em 3D: a esquerda o MEH-PPV e a direita a blenda de 0% em perclorato de lítio.....	41
Figura 39: Imagens AFM e em 3D: a esquerda o MEH-PPV e a direita a blenda de 0% em triflato de lítio.	41
Figura 40: Medida de espessura da blenda, 500 rpm notamos uma media de 40-70 nm.	42
Figura 41: Medidas das espessuras das blendas com o MEH-PPV, notamos uma média entre 40-70 nm.....	43
Figura 42: Espectros de AO das blendas em soluções: em azul as amostras com o sal perclorato e em verde as amostras com o sal triflato.....	44
Figura 43: Espectros de AO das blendas com o BEHP-PPV na forma de filme: em verde as amostras com o sal triflato e azul sal perclorato.	45
Figura 44: Comparação entre os espectros da solução (sólido) e filme das blendas (abertos) com 8,5% de sal: linhas com quadrados referente as blendas com o perclorato e círculos as blendas com o sal triflato.	46
Figura 45: Espectros de PL das blendas em solução para o BEHP-PPV: em verde temos as blendas com o sal triflato e em azul as blendas com o sal perclorato.	47
Figura 46: Espectros de PL das blendas com o BEHP-PPV na forma de filme: em verde temos as blendas com o sal perclorato e em azul temos a blenda com o sal triflato.....	48
Figura 47: Comparação entre os espectros da PL em solução (cheio) e filme (vazio), para as blendas com 8,5% de sal: -O ₃ usamos círculos e -O ₄ usamos quadrados.....	48
Figura 48: Ajuste dos espectros de PL das blendas em filme: a esquerda blendas com o sal perclorato a direita blendas com o sal triflato.	50
Figura 49: Espectros Raman das blendas BEHP-PPV com o sal perclorato de lítio.	52
Figura 50: Espectros Raman das blendas de BEHP-PPV com o sal perclorato, na região de 400 a 1000 cm ⁻¹	52

Figura 51: Espectros Raman na região de 320 cm^{-1} a 750 cm^{-1} : o sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blendas (círculos aberto).....	53
Figura 52: Espectros Raman na região de vibração A_1 do ânion perclorato: sal puro (quadrado fechado), EPs (quadrado aberto) e blendas (círculos abertos).	54
Figura 53: Espectros Raman do BEHP-PPV e blendas poliméricas com o sal triflato de lítio.....	55
Figura 54: Espectros Raman das blendas poliméricas nas regiões referente as frequências de vibração do ânion triflato de lítio	56
Figura 55: Espectros Raman na região de 150 cm^{-1} a 450 cm^{-1} ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculos abertos).....	57
Figura 56: Espectros Raman na região de 725 cm^{-1} a 920 cm^{-1} referente a vibração do grupo CF_3 ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculo aberto). 58	
Figura 57: Espectros Raman região de 980 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} referente a vibração do grupo SO_3 ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculos aberto).	58
Figura 58: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o BEHP-PPV utilizando o sal LiClO_4 , para a região de vibração da ligação $\text{C}=\text{C}$	60
Figura 59: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o BEHP-PPV utilizando o sal LiCF_3SO_3 , para a região de vibração da ligação $\text{C}=\text{C}$	61
Figura 60: Medidas de AFM a esquerda o BEHP-PPV e a direita a blenda com 0%. ...	62
Figura 61: Imagens de AFM para as blendas poliméricas: esquerda blenda com o LiCF_3SO_3 e a direita LiClO_4	62
Figura 62: Medidas de espessura da blenda em rotação de 500-1000 rpm.	63
Figura 63: Medida de AFM da espessura da blenda com velocidade de rotação de 1500-2000 rpm.....	63
Figura 64: As curvas de $I \times V$ comparado o dispositivo que contém os sais triflato e perclorato de lítio com o polímero conjugado BEHP-PPV.....	65
Figura 65: As curvas de $I \times V$ comparado o dispositivo que contém os sais Triflato e Perclorato de Lítio com o polímero conjugado MEH-PPV.....	66
Figura 66: Comparação entre os dispositivos LEC e também efeito de resistência negativa é observado nas blendas poliméricas.	67

IV. LISTA DE TABELA:

Tabela 1: Comparação das características do potencial de cada dispositivo LEC e PLED[24].	16
Tabela 2: Concentrações de sais Perclorato e Triflato de Lítio, na constituição dos EPs.	19
Tabela 3: Cálculo concentrações dos PCs e EPs utilizadas para a preparação das blendas.	20
Tabela 4: Cálculo dos valores experimentais e teórico do Fator de Huang-Rhys para todas as blendas.	30
Tabela 5: Atribuição dos modos vibracionais para o POE-b-PE: r(roking), v(stretching), t(torsion), w(wagging), s(symmetric) e a(antisymmetric) [adaptado ref.14]	32
Tabela 6: Tabela para os modos vibracionais referente aos PCs derivados do PPV; onde: v(stretching), b (bending), S(symmetric), a(antisymmetric) [36,37,38,39].....	35
Tabela 7: Correlação entre as energias dos modos eletrônicos (PL) e com os modos vibrônicos (Raman).	38
Tabela 8: Cálculo dos valores experimentais e teórico do Fator de Huang-Rhys para todas as blendas.	49
Tabela 9: Comparação das energias eletrônicas e vibrônicas das blendas com o BEHP-PPV.....	59

V. LISTA DE ABREVIATURAS:

LED- Diodo emissor de luz

PLED- Diodo polimérico emissor de luz

PC- Polímero conjugado

OLED- Diodo orgânico emissor de luz

LEC- Célula eletroquímica emissora de luz

PE- Polietileno

POE- Poli oxido de etileno

E.P.- Eletrólito Polimérico

TG- Termo gravimetria

DSC- Caloria Diferencial de Varredura

Li- Lítio

CF₃SO₃- Triflato

ClO₄- Perclorato

Tg- Transição de Fase

π - Orbital Molecular Ligante

π^* - Orbital Molecular Antiligante

E_g- Energia de *gap*

σ - Ligação simples do Carbono

P_z- Orbital hibridizado na direção Z

ITO- Oxido de índio estanho

FTO- Oxido de estanho dopado com flúor

d.d.p.- diferença de potencial

E.P. 6,5%O₄- Eletrólito polimérico com sal perclorato na concentração de 6,5%

E.P. 7,5%O₄- Eletrólito polimérico com sal perclorato na concentração de 7,5%

E.P. 8,5%O₄- Eletrólito polimérico com sal perclorato na concentração de 8,5%

E.P. 6,5%O₃- Eletrólito polimérico com sal triflato na concentração de 6,5%

E.P. 7,5%O₃- Eletrólito polimérico com sal triflato na concentração de 7,5%

E.P. 8,5%O₃- Eletrólito polimérico com sal triflato na concentração de 8,5%

A.O. - Absorção Óptica

P.L. - Fotoluminescência

HOMO- orbital molecular mais alto ocupado

LUMO- orbital molecular mais baixo desocupado

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

A fim de exercer atividades noturnas, o ser humano foi obrigado a desenvolver dispositivos emissores de luz, também chamados de lâmpada. O pioneiro foi Thomas Edison, no final do século 18, com a patente da lâmpada incandescente com filamento de carbono [1,2]. Com o passar dos anos estudos foram realizados e chegou-se a uma melhor tecnologia; visando sempre menor custo de produção, melhor eficiência do brilho e também o menor consumo de energia. No ano de 1962 foi proposto por Nick Holonyak o primeiro dispositivo LED do inglês *Light emitting diode* (diodo emissor de luz) [3]. A descoberta deste só foi possível graças aos conhecimentos e pesquisas em Física do Estado Sólido, surgindo assim o conceito de iluminação: o material selecionado semicondutor é estimulado a produzir luz no visível sob a ação de um campo elétrico este efeito é chamado eletroluminescência [1,4]. Essa tecnologia LED é, principalmente, baseada em materiais inorgânicos semicondutores (por exemplo: Germânio, Índio, Fosforo, Nitrogênio); e tal dispositivo é confeccionado em forma de camadas muito finas empilhadas (tecnologia planar), sendo fabricados, por exemplo, via epitaxia de feixe molecular. Mais, recentemente, tivemos o LED de luz coerente azul, que deram o prêmio Nobel de Física no ano de 2014, aos Físicos Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura [5]. Algumas características desse dispositivo podem ser vistas na figura 1.

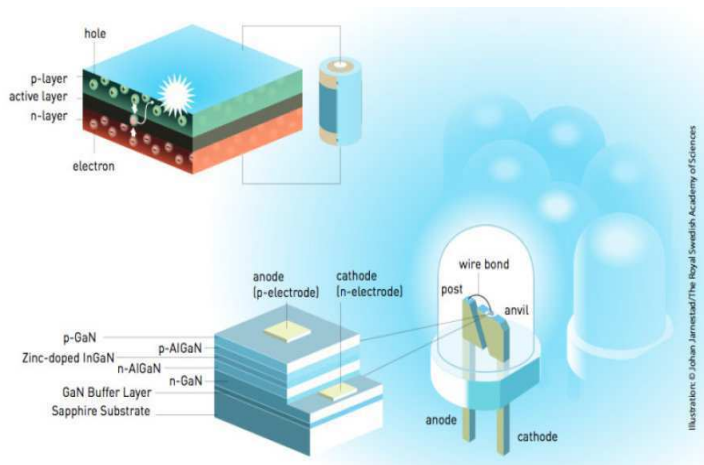


Figura 1: Esquema de um LED (Illustration © Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences).

Entretanto com o progresso das técnicas experimentais e técnicas teóricas de investigação, a Física da Matéria Condensada que era até então aplica somente a cristais com poucos átomos, estendeu-se a materiais mais complexos; na década de 70 surgiram os polímeros condutores que levaram Heeger *et al* a ganharem o prêmio Nobel de Química em 2000 [6]. A primeira PLED (diodo polimérico emissor de luz) de material orgânico, surgiu em

1988 com J. Burroughes e colaboradores [4], usando o polímero conjugado poli p-fenileno vinileno (PPV) e conseguindo assim, obter propriedades que eram somente vistas em materiais inorgânicos. Atualmente, os LEDs inorgânicos vêm dividindo o seu espaço com um novo dispositivo orgânico, que é conhecido como OLED do inglês *organic light emitting diode* (diodo orgânico emissor de luz). Ele é um dispositivo flexível emissor de luz, com uma estrutura de múltiplas camadas (figura 2), onde essa flexibilidade faz com que ele seja um atrativo tecnológico; e além do mais, possuem baixo consumo de energia, maior brilho, maior definição de cores e um maior ângulo de visão (devido a flexibilidade) [7]. Essas camadas, denominadas camada ativa, são obtidas por filmes finos sob condição controlada, dispostas entre dois eletrodos metálicos, que sob um campo elétrico aplicado ocorre a injeção de elétrons e buracos no seu interior. [1,3,4]. Atualmente, os OLEDs estão sendo comercializados tanto como displays de celulares, telas planas e até em iluminação, onde empresas como Sony, LG e Samsung já possuem produtos comerciais com esses materiais. Porém, a sua produção ainda é complexa; pois há dificuldade de manipulação de finas estruturas que são muito fáceis de arranhar e muito sensíveis a luz (fotodegradação), a interface metal/polímero conjugado é delicada, pois os eletrodos são bem sensíveis, exigindo um ambiente inerte para sua produção, além de que se faz necessário o encapsulamento do dispositivo.

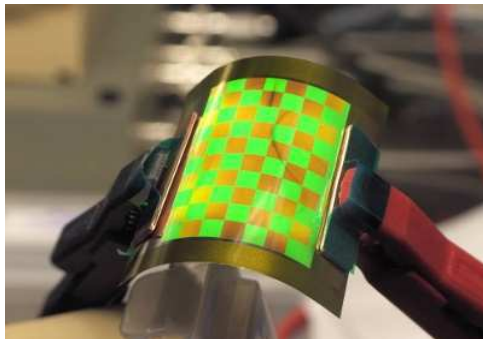


Figura 2: Esquema de um OLED [8].

Diante das disponibilidades de diversos materiais orgânicos, que emitem na região do visível e das recentes pesquisas na área de tecnologia, visando um menor custo de produção e de aplicação eficiente, uma nova proposta de dispositivo vem sendo estudado há duas décadas; estes são denominados LEC do inglês *light emitting electrochemical cell* (Célula eletroquímica Emissora de Luz).

O conceito de LEC foi introduzido em 1995 por Pei e colaboradores [9]. Esse dispositivo é mais facilmente produzido comparado ao OLED: não necessita de complexas estruturas de filmes finos e os eletrodos são estáveis no ambiente e não necessitam de um rigoroso encapsulamento. A camada emissora de luz (camada ativa) é facilmente produzida, a partir de

uma solução chamada de blenda polimérica (a palavra blenda surgiu da uma palavra do inglês *blend* que significa é misturar ou combinar algo). Um esquema desse dispositivo pode ser visto na figura 3. À esquerda, temos um modelo recentemente fabricado por uma universidade japonesa (FUDAN) [2], no qual o material orgânico utilizado é o empregado nos OLEDs atuais. Este material orgânico conjugado é misturado a um eletrólito polimérico (EP) que é um sistema binário polímero amorfo em adição de sal inorgânico. Esse EP possui íons livres incorporados, de forma que esses íons auxiliam os processos de transporte de carga na interface Metal/Blenda. Uma vantagem é que não há uma grande dependência com a espessura dos filmes. Nós acreditamos ainda que, esses EPs também facilitam a injeção de elétrons e buracos nos orbitais HOMO e LUMO do inglês *highest occupied molecular orbital* (orbital molecular ocupado mais alto) e *lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular não ocupado mais baixo) respectivamente, do polímero conjugado (PC), e com isso se torna mais fácil obter a eletroluminescência (figura 3- à direita).

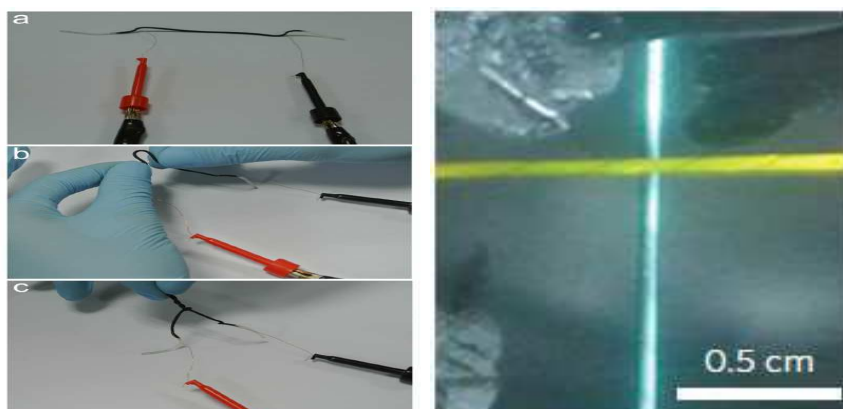


Figura 3: Recentes progressos em LECs [10].

Neste trabalho, iremos caracterizar blendas poliméricas que possam ser aplicadas em dispositivo LEC. Serão utilizados para a formação das blendas EPs e PCs. Os EPs serão preparados com diferentes tipos de sais em várias concentrações, e estes serão caracterizados via espectroscopia Raman, monitorando a presença de “íons livres” presentes nos sistemas. Já os PCs escolhidos, são dois derivados do PPV que serão caracterizados via técnicas de Absorção Óptica (AO) e fotoluminescência (PL do inglês *photoluminescence*), afim de entender os processos ópticos que ocorrem nesses PCs. Nas blendas obtidas da combinação dos EPs e PCs, também será feito um estudo complementar utilizando espectroscopia Raman, afim de compreender as modificações devido a variação do EP dentro do PC, e suas interações. Por

fim, faremos medidas IxV das LECs obtidas com essas blendas, na tentativa de compreender melhor esse dispositivo; foco nessa dissertação.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DOS MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1. Polímeros

A estrutura química que se repete dá origem aos polímeros, e esta estrutura é definida como monômero (mono “um”; mero “parte”) [11]. Polímeros são considerados macromoléculas, com massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 daltons, formados pela repetição de um grande número de unidades químicas (monômeros). Se os monômeros iram se unir de forma similar a um fio, assim teremos uma cadeia linear, porém se a cadeia possuir ramos laterais o polímero é chamado ramificado, e se tivermos ligações cruzadas teremos um polímero reticulado (figura 4).

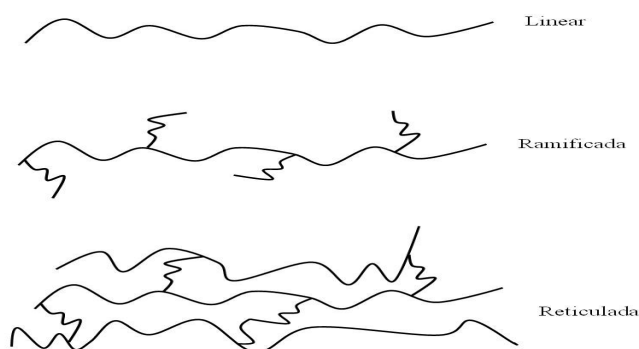






Figura 4: Esquema de diferentes tipos de cadeia polimérica.


O comprimento de uma cadeia polimérica é determinado pelo número de monômeros; esse número é chamado de grau de polimerização. Normalmente, existe uma distribuição de tamanho das moléculas nos polímeros; por isso, o grau de polimerização, na maioria dos casos, representa uma média entre tamanhos de cadeia presentes em um dado polímero. Polímeros com alto grau de polimerização são chamados de altos polímeros, enquanto os com grau de polimerização baixo são chamados de oligômeros (massa molar da ordem de 500 a 6000 daltons) [11]. Normalmente, a massa molar também está relacionada com as propriedades mecânicas; de forma que um alto polímero pode ser considerado com uma alta resistência mecânica, diferente para os polímeros com baixo grau de polimerização.

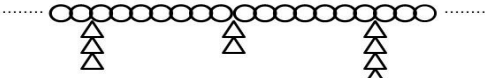
Monômero (n ) \longrightarrow  Homopolímero

Copolímero

Bloco 

Acaso 

Alternado 

Graftizado ou enxertado 

Outra configuração que os polímeros podem assumir é chamada de *blenda polimérica*; esta é dada pela mistura de polímeros. Para que haja uma interação entre as cadeias se faz o uso de solventes ou meios reativos onde os polímeros se misturam dando origem a blenda. Uma vez que cada polímero com suas propriedades intrínsecas pode ser modificada, então uma mistura dará origem a um sistema compatível ou incompatível; ou seja, depende da aplicação.

A arquitetura macroscópica de polímeros pode ser elastomérica e está relacionada com a configuração da sua estrutura interna (microscópica) à temperatura ambiente. Esta morfologia (borrachosa ou plástica) está relacionada com os meros; podendo dar origem a uma estrutura semicristalina ou amorfa em alguns polímeros [11]. Em termos microscópicos, as sequências de

monômeros dará origem a configuração que podemos chamar de isomeria; que são compostos diferentes com a mesma forma molecular. Para entender como estão dispostos esses monômeros se faz necessário entender a natureza dos átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio presentes; a proporção entre os átomos; o número de átomos ligados entre si; e o arranjo geométrico desses átomos [13].

Para compreender uma blenda polimérica, que no nosso caso é um PC misturado com um EP, faz-se necessário entender as propriedades físicas e químicas de cada espécie do constituinte, e assim fazer uma comparação; isto é, saber qual a influência de uma espécie sobre a outra.

2.2. Eletrólito Polimérico - EP

Foram vistos em trabalho anterior [7] que a termodinâmica da blenda polimérica é descrita principalmente pelas características dos EP (o PC não tem muita influência), como pode ser verificado na medida de calorimetria diferencial de varredura (DSC), que está na figura 6.

Nas medidas das blendas variando-se a concentração do sal, podemos notar que, a quantidade de sal influencia fortemente as suas características termodinâmicas; tais como a Temperatura de Transição Vítreia (T_g) e a Temperatura de Fusão (T_m), que aumentam com o aumento da concentração do sal perclorato de lítio (LiClO_4) no polímero em bloco poli etileno-bloco-poli óxido de etileno (PE-*b*-POE).

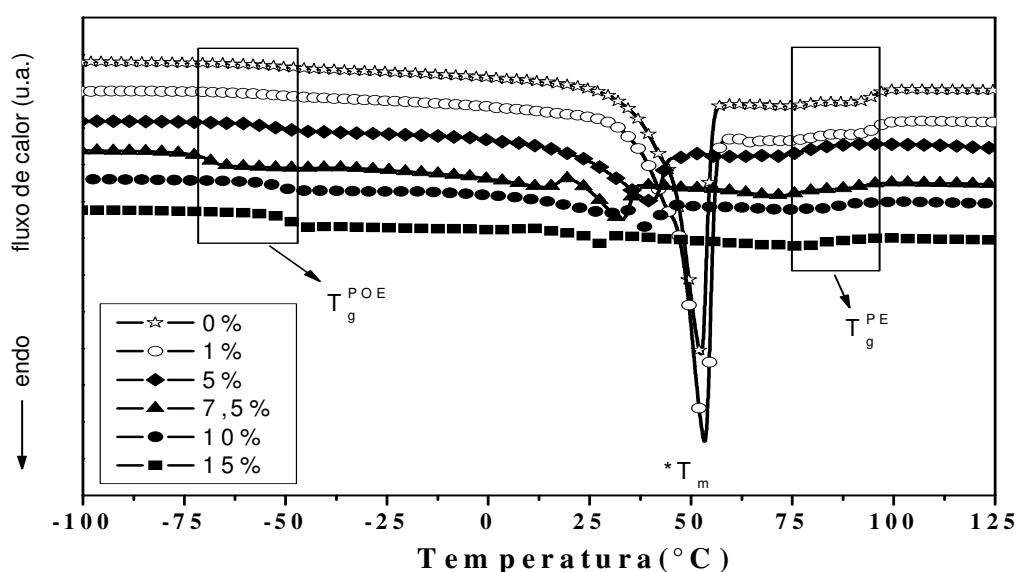


Figura 6: Medidas de transição de fase para blendas, em função da concentração do sal perclorato de lítio [7].

O POE tem uma configuração helicoidal em sua cadeia (figura 7), onde temos oxigênios da cadeia (esferas vermelhas) e os carbonos posicionados no exterior (esferas cinzas). Os heteroátomos (oxigênios) formam a esfera de solvatação para o íon positivo (Li^+); enquanto que o íon negativo (ClO_4^- ou CF_3SO_3^-) ficará de fora da esfera de solvatação. Essa configuração do EP é também responsável pela condutividade nos materiais amorfos, já que auxilia no movimento dos íons [15].

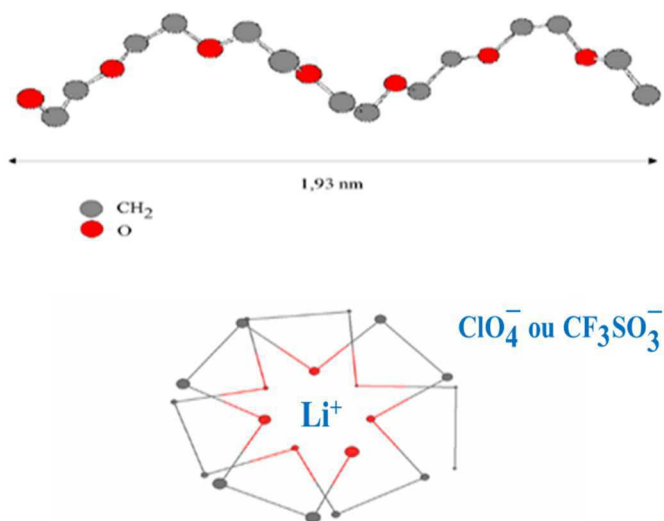


Figura 7: Estrutura helicoidal do Polióxido de etileno, também dita esfera de solvatação [15].

As propriedades elétricas desses eletrólitos vêm sendo constantemente exploradas, a fim de entender os processos de condução nesses sistemas. Até hoje, a teoria aplicada no entendimento desses processos é a mesma para sistemas inorgânicos; o que não descreve completamente alguns processos que ocorrem nos condutores orgânicos.

A condutividade em função da temperatura é um fenômeno que descreve a mobilidade de cargas livres dentro dos polímeros. A figura 8 apresenta medidas de condutividade para dois conjuntos de blendas: A) conjunto de blendas variando-se a concentração de sal dentro do EP; B) conjunto de blendas variando-se a concentração do PC; nesse caso, o MEH-PPV. Conseguimos notar na figura 8A, que a condutividade aumenta com a concentração de sal, com um máximo em torno de 7,5% de sal; e que esta diminui com o aumento da temperatura. Já na figura 8B, para uma concentração fixa de sal em 7,5% é notado que a condutividade também diminui com a temperatura e aumenta com o aumento da concentração de PC, tendo um máximo em torno de 2% de MEH-PPV. Nessas blendas, mesmo com a fase cristalina complexa do EP devido aos segmentos de polietileno presentes no polímero em bloco e as ligações fortes do Fenileno- Vinileno do PC, há uma forte dependência com a concentração de sal presente

nesses sistemas. Assim, a condutividade elétrica total nesses dispositivos, do tipo LEC, é fortemente dependente da condução iônica nos EPs. Dessa maneira, faz-se necessário compreender a influência dos EPs nas blendas poliméricas.

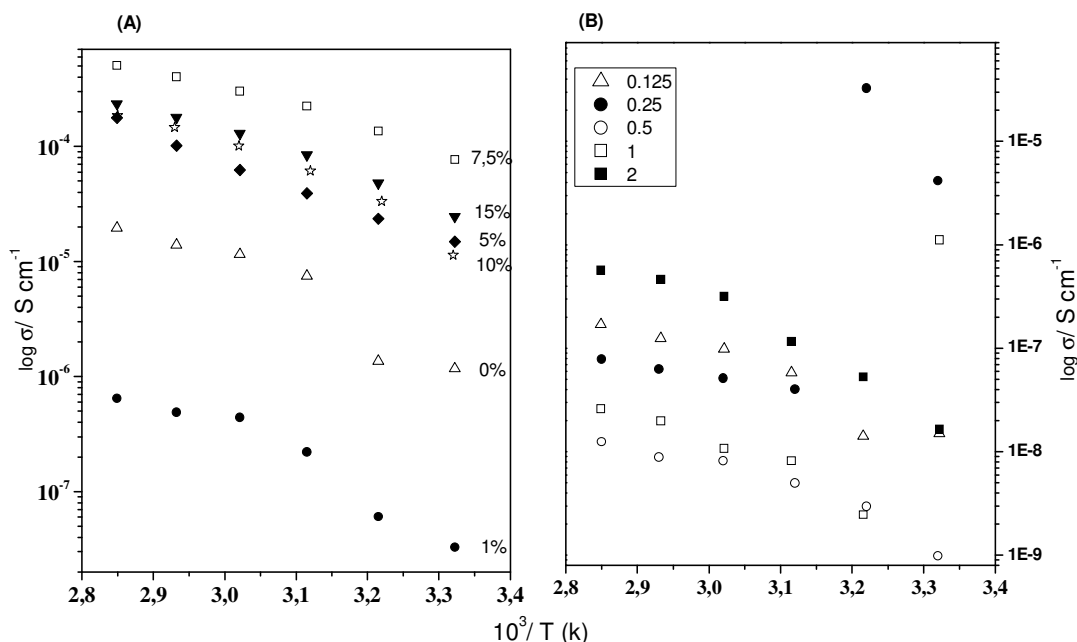


Figura 8: Condutividade em função da temperatura, blendas variando A) o EP e B) PC[7].

2.3. Polímero Conjugado - PC

Os polímeros conjugados são basicamente as ligações químicas simples (σ) e duplas (π) do carbono, onde tais átomos estão dispostos de forma alternada; ao longo da cadeia polimérica. Estes já estão ganhando espaço no mundo científico, pois sabemos que se pode construir PLED do inglês *Polymer light emitting diode* (diodo polimérico emissor de luz) com tal material.

Sua característica semicondutora é originada a partir de superposição de orbitais híbridos do carbono sp^2 (ligação σ) e superposição do orbital p_z dos carbonos adjacentes (ligação π). Os orbitais superpostos p_z começam a compartilhar o mesmo elétron, dando origem a banda eletrônica da molécula. Em um formalismo de materiais orgânicos define-se o HOMO que é o nível mais alto ocupado (estados ligantes do orbital π) e o nível mais baixo desocupado LUMO (estado antiligante do orbital π^*). A diferença de energia entre o HOMO e LUMO nos dá o nível de energia “*gap*”; normalmente para semicondutores orgânicos, esse *gap* é da ordem de 2

eV. Esse elétron que é compartilhado se torna deslocalizado ao longo da sua cadeia principal; e devido a isso, confere-se um caráter semicondutor aos polímeros conjugados [7,16].

Os PCs são materiais que amorfo (sem forma geométrica), se comparado ao um sólido cristalino que possui uma rede periódica bem definida ao longo do material, entretanto os PC tem periodicidade a curto alcance. Mas de um ponto de vista teórico, quanto temos um intervalo de $3 \leq n \leq 7$ de segmentos na cadeia, pode-se introduzir o conceito de polímero em rede; onde cada oligômero representa um ponto da rede linear. Quando existir uma dobra na cadeia, quebra completamente a conjugação; de modo que os orbitais moleculares de cada lado da dobra são totalmente independentes, com apenas um orbital por sítio [17], porém, não representa o estado global do sistema; o que quer dizer que o sistema possui regiões nas quais essa descrição não é válida (figura 9 - adaptado da ref. 16).

No exemplo da figura 9, a cadeia principal do PC possui vários comprimentos de conjugação, de forma que temos um modelo de como estão dispostos: as partes conjugadas que são os cilindros e a parte não conjugada em linha. Para determinados comprimentos de conjugação teremos uma descrição feita através do formalismo da Teoria de Bandas, aplicada a uma cadeia unidimensional periódica e infinita [17].

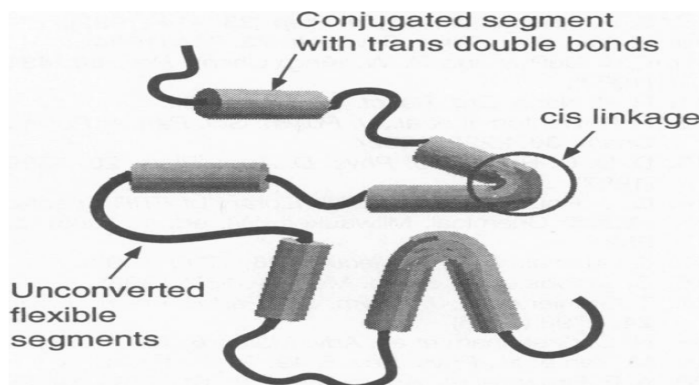


Figura 9: Diagrama esquemático mostrando a parte conjugada (cilindros) e não-conjugada (linha) [adaptado da ref. 17].

Ao longo da cadeia principal podemos ter número de unidades monoméricas (n) sem interrupção, que é definido como o grau de conjugação. Podemos considerar o modelo Físico de Poços Quânticos Unidimensionais satisfazendo às condições de contorno estabelecidas; onde cada comprimento de cadeia está relacionado a um determinado poço (figura 10) [18]. Nesse caso, os segmentos conjugados grandes ou pequenos podem mudar (devido a defeitos conformacionais, torções na cadeia), acarretando uma alteração dos estados ligante (π) e antiligante (π^*); isso está relacionado diretamente às transições eletrônicas. Assim, o tamanho do poço quântico é alterado, logo a E_g será alterada, e os elétrons ficam localizados em

pequenas extensões, pelo fato da função de onda não ser estendida ao longo de toda cadeia, dificultando a existência de uma cadeia polimérica totalmente conjugada (em sua extensão total) [17,19].

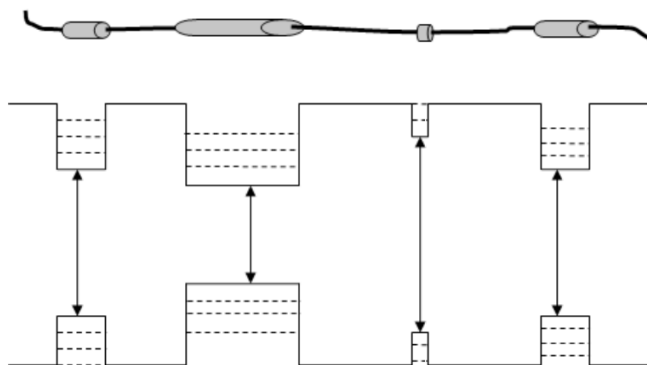


Figura 10: Esquema do modelo físico mostrando os níveis de energia da cadeia polimérica conjugada [18].

2.4. Espectroscopia de Absorção óptica - AO

A fotofísica de materiais orgânicos e inorgânicos está relacionada com a probabilidade da emissão ocorrer radiativamente ou não; porém, primeiro é preciso ocorrer a absorção óptica (AO) para que exista essa emissão. O processo de AO nos materiais orgânicos se dá quando incide-se um fóton com uma energia próxima da energia de transição entre o nível fundamental e o nível excitado alguns exemplos dessas transições podem ser visto na figura 11.

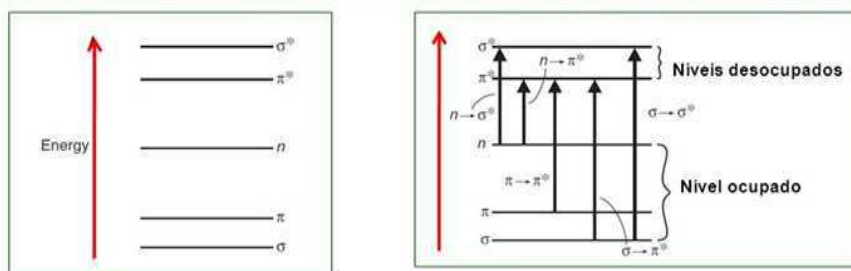


Figura 11: A esquerda temos um esquema dos níveis de energia de um PC e a direita temos as possíveis transições que é devido ao fóton absorvido [21].

Tal fóton interage com os níveis eletrônicos do PC, de forma que o elétron que estava no HOMO é promovido para o LUMO. Este elétron no estado excitado pode estar ligado ao buraco deixado no HOMO, que surgiu devido a interação com o fóton. A essa interação entre elétron e buraco chamada de éxcitons, dá-se origem aos espectros de absorção [20]. Esses

espectros são gerados pela medida da atenuação que um feixe de radiação eletromagnética sofre ao atravessar a amostra, em função de seu comprimento de onda.

Podemos obter várias interpretações físicas de um espectro de AO. Uma delas é a região de luz absorvida pelo material; isto é, o pico principal nos dá a informação de qual região do espectro eletromagnético o material está absorvendo. Através da banda principal, conhecida também como a posição das bandas π e π^* , podemos obter a energia de *gap*.

Analisando-se a intensidade das bandas de AO do material, podemos notar que a luz ao passar pelo material sofre uma redução na sua intensidade. E esta redução, dI , é proporcional a intensidade incidida I e a espessura do material (unidimensional) dx . Assim,

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dx, \quad (1)$$

onde α é o coeficiente de absorção. Então:

$$I_f = I_i \cdot e^{-\alpha l}. \quad (2)$$

A equação 2 é a Lei Fundamental (Lei de Lambert-Beer) que governa a absorção de luz por uma amostra. Notamos que esta define a condição de contorno; isto é, a relação de I_f intensidade final e I_i intensidade inicial. Aplicando-se o log na equação 2:

$$\log \frac{I_f}{I_i} = -\alpha l; \text{ onde } A = -\alpha l \quad (3)$$

definisse a equação 3 onde A é conhecido como absorbância e l a espessura do material, existe um limite para as Lei de Beer-Lambert, onde em alguns casos a concentração pode ser alta e havendo assim uma dependência com a concentração, isso irra converter-se em espalhamento, alta absorção ou mudanças estruturais, nesse regime a Lei de Beer-Lambert não é válida [20].

2.5. Fotoluminescência - PL

Materiais semicondutores, normalmente possuem um caráter luminescente; cuja emissão de fótons nos dá informações da sua estrutura eletrônica, dos processos envolvidos na recombinação de portadores de carga, da qualidade de interface metal/PC [22] etc. Quando o material é iluminado por radiação eletromagnética de uma determinada frequência e emite radiação eletromagnética de frequência diferente, esse fenômeno é conhecido por fotoluminescência. O processo de fotoluminescência pode ser descritos em alguns passos, por exemplo:

- a) Excitação (absorção de fóton incidente)
- b) Termalização (relaxação para o estado fundamental)
- c) Recombinação Radiativa

Entretanto, na teoria de orgânicos tem-se notado algumas características evidentes na fotoluminescência, que são bem diferentes dos materiais inorgânicos, tais como: espectros de PL alargados devido a desordem do polímero amorfo, e a presença de réplicas de fônons junto a banda de transição puramente eletrônica.

O elétron- π que está no estado fundamental da molécula absorve o fóton incidente (excitação óptica) e a molécula excitada pode transferir energia para a molécula vizinha com o maior grau de conjugação, também chamado de processo intra-molecular. Após a relaxação para o nível LUMO de menor energia, o elétron- π decai para o nível HOMO de maior energia, onde ocorre a recombinação radiativa, com a emissão de um fóton; como representado na figura 12.

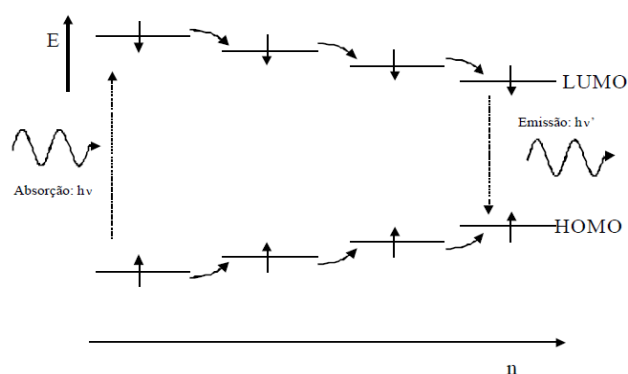


Figura 12: Decaimento do LUMO para o HOMO e transferência de energia. Fenômeno de Fotoluminescência para polímeros semicondutores [18,19].

2.6. Espectroscopia Raman

A técnica de espalhamento de luz é uma ferramenta extremamente útil de excitação em física do estado sólido; por que a luz pode ser espalhada inelasticamente pelo sólido, onde os fótons incidentes e espalhados têm frequências diferentes. O espalhamento inelástico da luz é da ordem de $\sim 10^{-7}$ da intensidade da luz incidente figura 13 - esquerda [23]. Em EP a espectroscopia Raman nos permite identificar a quantidade de sal disponível, transições de fase e modificações estruturais devido a variação da frequência de vibração. Entretanto nos PCs, o espalhamento Raman é usado para estudar a ordem molecular e o grau de conjugação nesses polímeros.

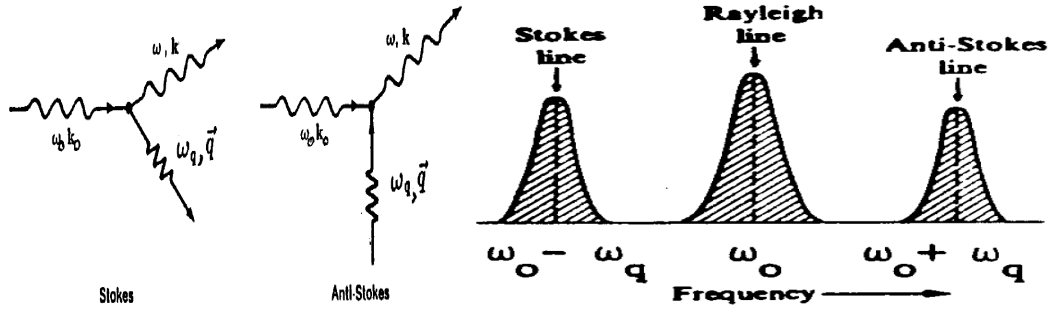


Figura 13:Espalhamento Raman no esquema, à esquerda conservação da energia e a direita modificação da frequência da luz devido a interação com a rede. [23].

Há uma abordagem da Física do Estado Sólido, onde a vibração da rede unidimensional com dois átomos diferentes na base está relacionada com a vibração dos átomos em torno da sua posição de equilíbrio, de forma que possa ser aproximado por um sistema massa-mola. O espalhamento Raman está relacionado a interação do fóton com os osciladores da rede; de forma que o fóton incidente precisa conter frequências próximas das frequências de oscilação da rede. A figura 13 – esquerda nos mostra um esquema, da conservação da energia, onde os fótons incidentes interagem com a estrutura cristalina e a frequência do fóton espalhado é dada por,

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_q . \quad (4)$$

e pela conservação do momento:

$$\vec{K} = \vec{K}_0 \pm \vec{q} . \quad (5)$$

onde o índice "0" é referente a luz incidente, \vec{K} é se refere ao vetor de onda da luz, \vec{q} é o vetor de onda da excitação no sólido e ω é a frequência do fóton espalhado. Dado que $K_0 = 2\pi/\lambda$ é muito pequeno se comparado às dimensões da Zona de Brillouin, a medida da dependência angular de $\omega_q(\vec{q})$ pode ser usada para fornecer a relação de dispersão para excitações próximas de $\vec{q}=0$. Se $\omega_q \ll \omega_0$ e $|\vec{K}| \sim |\vec{K}_0|$, nós temos que $|q| \sim 2|\vec{K}_0| \sin(\theta/2)$ e então $|q_{\text{máx}}| = 2K_0$.

Se o espalhamento é por fônon acústico, o processo de espalhamento inelástico da luz é chamado espalhamento de Brillouin; enquanto que o espalhamento por fônons ópticos é chamado Espalhamento Raman.

O espalhamento de luz pode ser entendido nas bases da teoria eletromagnética. Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um sólido, temos a variação do dipolo induzido na molécula; cujo vetor momento de dipolo induzido \vec{P} resultante é dado por:

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} , \quad (6)$$

onde $\vec{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade do átomo no sólido.

No experimento de espalhamento de luz, o campo elétrico oscila na frequência óptica ω_0

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \sin(\omega_0 t) , \quad (7)$$

a vibração na rede devido aos átomos modula o sólido. Isso pode ser descrito como o tensor $\vec{\alpha}$ expandido em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t , \quad (8)$$

de modo que, a polarização que é devido ao campo elétrico externo fica:

$$\vec{P} = \vec{E}_0 (\alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t) \sin \omega_0 t \quad (9)$$

$$\vec{P} = \vec{E}_0 \left[\alpha_0 \sin(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_0 - \omega_q) t - \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_0 + \omega_q) t \right] . \quad (10)$$

A equação (10) nos revela que o tensor polarizabilidade deve contribuir com variações na frequência da luz espalhada, devido às pequenas oscilações da molécula em torno da sua posição de equilíbrio.

Na figura 13 - direita temos características de espalhamento elástico da luz Rayleigh, o espalhamento inelástico da luz modulado por $\omega_0 - \omega_q$ dito como Stokes (aniquilação de fônons) e $\omega_0 + \omega_q$ descrito como anti- Stokes (criação de fônons).

2.7. Microscopia de Força Atômica – AFM (atomic force microscopy)

A técnica experimental de Microscopia de Força Atômica nos permite estudar os detalhes em escala atômica a superfície de um material, pois a ponta possui centenas de nanômetros e está bem próximo da amostra, isso é feito para detectar as interações mecânicas e eletromagnéticas entre a ponta e a amostra um esquema é visto na figura 14 – esquerda. No campo da ciência de polímeros nos permite uma ampla aplicação em filmes finos, informando sobre a rugosidade, uniformidade e espessura.

O funcionamento do AFM consiste de uma ponta muito fina, que é movida na superfície a ser estudada; esta ponta é colocada na extremidade de uma haste, que se move para cima ou para baixo. A resposta da ponta com a amostra e do seu movimento X,Y,Z faz com que tenhamos uma varredura da amostra. Um laser é acoplado a sua ponta e a luz é detectada por um fotodetector. Desta forma, a medida que a ponta varre a amostra na direção vertical em resposta ao perfil de superfície, a diferença de sinal de altura que chega no fotodetector, permite medir a rugosidade no regime repulsivo da força intermolecular (figura 14 – esquerda) [24].

Em nossas medidas utilizamos o AFM (fig. 14 - direita) para medir os vários sistemas orgânicos preparados. Através de uma simples escoriação com a agulha na superfície da

amostra, tomado como referência, consegue-se analisar a diferença de altura entre o substrato e a superfície. A média das diferenças é usada para medir a espessura do filme.

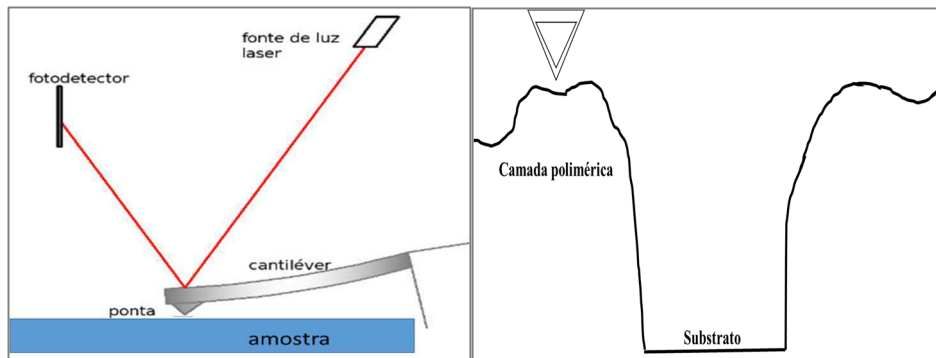


Figura 14: A direita temos o esquema do funcionamento do AFM, a esquerda perfil do filme durante a medida da espessura.

2.8. Dispositivos Eletro-ópticos

A arquitetura desses dispositivos eletro-ópticos é basicamente um “sanduíche” dos materiais (figura 15). De uma forma mais clara seriam camadas de materiais empilhadas seguindo uma geometria planar e que compõem os dispositivos OLED (ou PLED) e a LEC, que são:

- Os substratos (base para segurar o sistema);
- Uma camada de um material injetor de buracos (anodo) normalmente ITO (óxido de índio estanho) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor);
- Um material de camada ativa (eletroluminescente); ou seja, que será o responsável pela emissão de luz. No nosso caso será a blenda polimérica;
- O metal (normalmente alumínio) que é o contato elétrico injetor de elétrons (catodo).

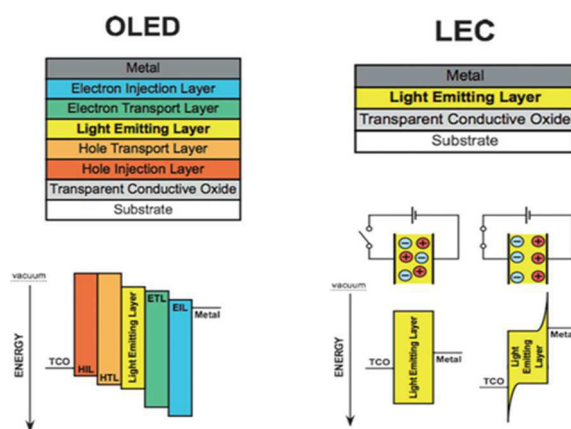


Figura 15: esquema da estrutura de "sanduíche" do OLED e LEC [1].

Após essa configuração de montagem, o dispositivo óptico-eletrônico está pronto. Aplica-se uma diferença de potencial (ddp) entre o anodo-catodo, produzindo o fenômeno de eletroluminescência [4,26] na camada emissora de luz. A figura 15 nos facilita a entender algumas das principais diferenças entre os dispositivos: o OLED precisa de várias camadas para facilitar as cargas a chegarem na camada emissora de luz; entretanto a LEC não necessita de tais camadas, pois o EP substitui essas camadas "facilitadoras" no OLED.

Na tabela 1 também temos uma comparação entres os dispositivos. Podemos ver de maneira geral, que a espessura da camada, o tipo de eletrodo e a tensão de operação, além da eficiência e processos de fabricação, fazem da LEC um dispositivo de grandes vantagens em relação aos PLEDs.

A busca pela otimização das características das LECs tem sido feita pelo controle do transporte iônico; já que este é a principal diferença entre as propriedades das LECs e PLEDs.

	<i>PLED</i>	<i>LEC</i>
Camada ativa	Polímero conjugado	Blenda (polímero conjugado + eletrólito polimérico)
Espessura da camada ativa	Fina	Insensível
Anodo	Alta função trabalho	Insensível
Catodo	Baixa função trabalho	Insensível
Eficiência quântica	Depende do balanço da injeção	Alto
Tensão de operação	Depende da espessura da camada ativa	Muito Baixa
Eficiência energética	De baixa a moderada	Alta
Tempo de reposta	Baixo	Alto
Processo de fabricação	Complicado	Simples

Tabela 1: Comparação das características do potencial de cada dispositivo LEC e PLED [25].

Na figura 16 temos um esquema do processo de transporte de cargas nos dispositivos orgânicos PLED e LEC. Em a) temos os níveis de energia das barreiras dos eletrodos e o HOMO-LUMO do PC, em b) temos cargas sendo injetadas do catodo para o LUMO. No funcionamento da LEC temos os transportes de cargas iônicas e eletrônicas numa região de nome dupla camada eletrônica (EDL – *electric double layer*). Primeiramente ocorrerá o transporte iônico dos íons livres do EP, que migrarão para interface: os íons positivos se acumularão próximo ao catodo (alumínio) e os íons negativos próximos ao anodo (ITO) - figura 16 c); portanto nas bordas haverá um intenso gradiente do campo elétrico devido ao

movimento iônico. Após o equilíbrio dos íons nas bordas, os elétrons poderão se movimentar com mais facilidade e assim se inicia o processo de oxi-redox do PC; isto é, a difusão de cargas no HOMO-LUMO do PC figura 16 d) [26]. A evolução de transferência de carga eletrônica e iônica provoca uma baixa tensão de operação e melhora os processos de recombinação; gerando assim, o decaimento por éxcitons. Para um melhor entendimento, aproxima-se por um tunelamento quântico as interfaces dos metais com os íons e o movimento de cargas no PC, por difusão [27,28]. Entretanto, os mecanismos fundamentais de transporte desse dispositivo ainda não são totalmente compreendidos.

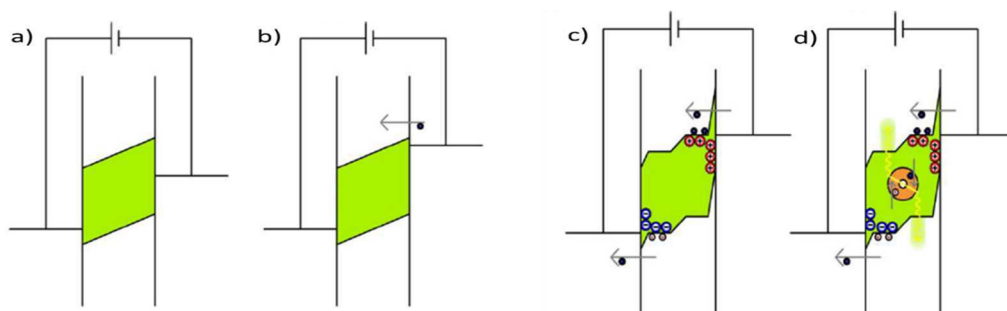


Figura 16: esquema de transporte de cargas em a) e b) funcionamento de um PLED e c) e d) o funcionamento de um LEC [26].

CAPÍTULO 3 - OBJETIVOS

3.1. Objetivos Geral

O trabalho proposto tem como objetivo estudar alguns sistemas poliméricos, com potenciais para aplicação em dispositivos óptico-eletrônicos. Em especial, o sistema escolhido, é composto por dois sistemas poliméricos: eletrólitos poliméricos e Polímeros Conjugados. As misturas dos sistemas poliméricos, conhecida como blenda, foram colocadas entre dois eletrodos formando dispositivos, denominados na Literatura como Célula Eletroquímica de emissão de Luz - LEC.

Ao longo dessa dissertação foram estudadas blendas em função da concentração; ora variando o sal do eletrólito polimérico, ora variando os polímeros conjugados. Técnicas de caracterização ópticas (Absorção Óptica e Fotolumiscência), caracterização estrutural (Espectroscopia Raman), imagens de superfície (AFM) e caracterizações elétricas dos dispositivos LECs - curvas IxV foram utilizadas para melhor entender e otimizar as propriedades físico-químicas envolvidas. Em específico, faz-se necessário:

Correlacionar às propriedades ópticas e estruturais das blendas;

- Correlacionar a sua estrutura com as imagens de superfície;
- Correlacionar as espessuras dos filmes e suas superfícies com os métodos de preparação das blendas;
- Determinar o (os) melhor (es) EP (s) para a confecção da (s) LEC (s).
- Propor dispositivo (os) LEC (s) com a (as) blenda (as) otimizada (as).

CAPITULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Para essa Dissertação foram preparadas várias LECs, a partir das blendas poliméricas (PCs + EPs) e caracterizadas via técnicas de Absorção Óptica, Fotoluminescência, Raman, AFM e medidas elétricas.

4.1. Preparação dos materiais

Foram preparados dois conjuntos específicos: 1 – preparação dos Eletrólitos Poliméricos (EPs) com dois sais diferentes: sal perclorato (LiClO_4) [7] e sal triflato (LiCF_3SO_3) [14] ambos de lítio; 2 – a preparação da blenda é basicamente utilizar o sistema 1 com o acréscimo dos Polímeros Conjugados (PCs): MEH-PPV [7] e BEHP-PPV [29], cujas estruturas químicas podem ser vistas na figura 17.

Em resumo:

Eletrólitos Poliméricos - EPs

Sistema binário polímero amorfo / sais de lítio: (POE - b - PE) / LiClO_4 **ou** LiCF_3SO_3

Polímeros Conjugados - PCs

Polímeros Conjugados derivados do PPV: MEH-PPV **ou** BEH-HPPV

Blendas Poliméricas

PC + EPs: **MEH-PPV ou BEH-HPPV** + (POE - b - PE) / LiClO_4 **ou** LiCF_3SO_3

LECs:

ITO / MEH-PPV ou BEH-HPPV + (POE - b - PE) / LiClO_4 **ou** LiCF_3SO_3 / **Al**

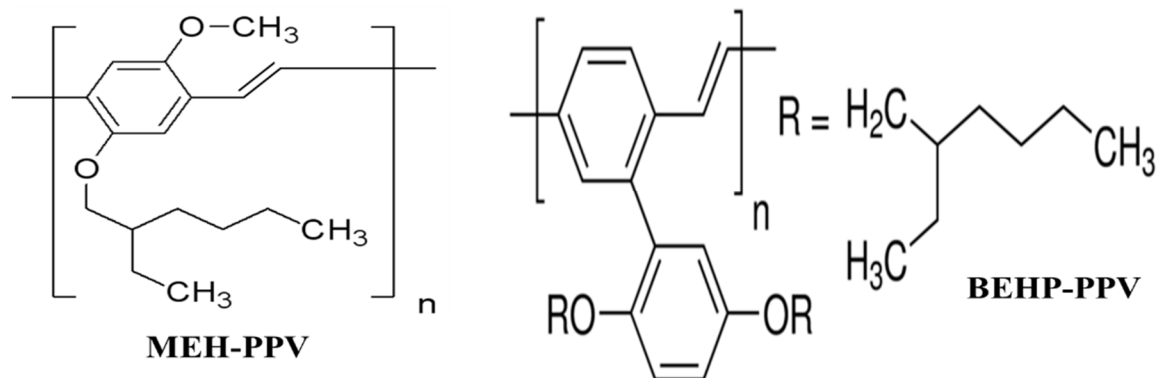


Figura 17: Esquema da estrutura química dos polímeros conjugados utilizados.

Preparação dos Eletrólitos Poliméricos

Para a produção dos eletrólitos poliméricos foram utilizados o polímero em bloco Poli (óxido de etileno) – bloco – poli (etileno) (POE-*b*-PE) (massa molar 2250 g.mol⁻¹) complexados com sais de LiClO₄ e LiCF₃SO₃ em concentrações de 6,5%, 7,5% e 8,5%, usando uma razão de 3:1 de uma solução de 3 ml de Tetrahydrofurano (THF) e 1 ml de Acetonitrila como solvente, sob agitação visando homogeneizar a solução. As concentrações de sais Perclorato de Lítio e Triflato de Lítio estão na tabela 2:

Concentração de sal/polímero (em %)	Concentração de EPs LiClO ₄ /POE- <i>b</i> -PE (em g)	Concentração de EPs LiCF ₃ SO ₃ /POE- <i>b</i> -PE (em g)
6,5/93,5	0,1096/1,5765	0,1391/2
7,5/92,5	0,1374/1,6946	0,1447/1,7846
8,5/91,5	0,1550/1,6685	0,1522/1,6383

Tabela 2: Concentrações de sais Perclorato e Triflato de Lítio, na constituição dos EPs.

Preparação das Blendas Poliméricas

Foram pesadas quantidades mínimas dos PCs, ambos adquiridos da SIGMA ALDRICH, cujas massas molares são: MEH-PPV (40000-70000 daltons) e BEHP-PPV (< 40000 daltons). Para exemplificar, seja a quantidade mínima se PC pesado, equivalente a 20%:

$$0,0034 \text{ [g] P.C.} \rightarrow 20\%$$

$$x \text{ [g] E.P.} \rightarrow 80\%$$

$$x = 0,0136 \text{ [g] de E.P.}$$

As blendas foram preparadas nas proporções de 20% de PCs e 80% dos EPs em soluções de THF e Acetonitrila (3:1). Os valores calculados estão na tabela 3. Novamente as soluções foram colocadas sob agitação por 12 horas em média, até a evaporação completa do solvente.

Concentração de PC/EP (em %)	SAIS	Concentração de MEH-PPV/EP (em g) e (em %)	Concentração de BEHP-PPV/EP (em g) e (em %)
20/80	LiClO ₄	0,0037/0,014 (6,5%)	0,0035/0,014 (6,5%)
		0,0032/0,012 (7,5%)	0,0045/0,018 (7,5%)
		0,0045/0,018 (8,5%)	0,0040/0,016 (8,5%)
	LiCF ₃ SO ₃	0,055/0,022 (6,5%)	0,0047/0,0188 (6,5%)
		0,0049/0,019 (7,5%)	0,0034/0,0136 (7,5%)
		0,0060/0,024 (8,5%)	0,009/0,0036 (8,5%)

Tabela 3: Cálculo concentrações dos PCs e EPs utilizadas para a preparação das blendas.

4.2. Deposição de filme *casting* e *spin-coating*

Os filmes *casting* foram feitos a partir das soluções preparadas, gotejando-se a solução através de uma micropipeta, no substrato de quartzo ou vidro. Na figura 18 está o esquema do procedimento para obtenção do filme. Com esse tipo de técnica podemos obter filmes com muita desordem e falta de uniformidade; pois a evaporação do solvente gera regiões não-homogêneas no filme polimérico.

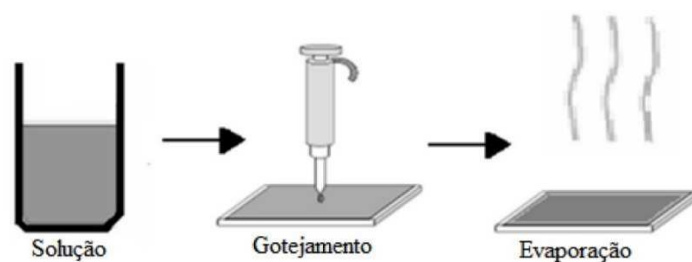


Figura 18: Esquema da deposição de filme *casting* [30]

O filme *spin-coating* é uma técnica de filmes finos, onde é possível controlar a rotação do substrato; consequentemente, a espessura do filme. Na figura 19 temos a esquerda, um esquema do comportamento da amostra sobre o efeito da rotação; e à direita temos o equipamento - Spinner (*Chemmat Technology*) utilizado para obter os filmes finos.

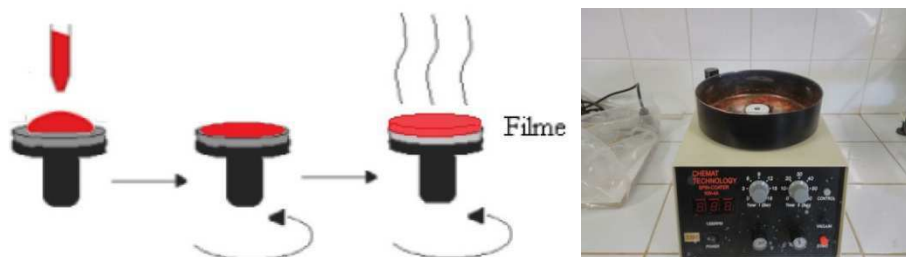


Figura 19: Esquema da deposição de filme *spin-coating* [29]

4.3. Caracterizações Ópticas e Estrutural

4.3.1. Absorção Óptica - AO

O equipamento utilizado neste trabalho foi o espectrofotômetro *UV-VIS 800XI Femto*, como mostrado na figura 20. Este aparelho pode efetuar medidas de absorbância ou transmitância em uma região de comprimento de onda entre 190 e 1100 nm. Primeiramente, se faz uma medida para a linha de base com a varredura do espectro da lâmpada sem a amostra; em seguida repete-se o experimento com a amostra.



Figura 20: Espectrofotômetro *Femto*, equipamento usado para medidas de absorção.

Para as medidas da solução foi obtida uma linha de base do solvente. Em seguida, as soluções foram colocadas numa cubeta de quartzo. Já as medidas do filme foram feitas em substrato de quartzo; onde primeiramente, obtivemos a linha de base do substrato.

Os espectros de AO obtidos já têm subtraído do seu sinal, as respectivas linhas de base.

4.3.2. Fotoluminescência - PL

Para as medidas de fotoluminescência é necessário conhecer os espectros de absorção óptica, de modo que a luz que irá excitar a amostra esteja no comprimento de onda onde a absorção seja máxima; isso nos garante uma emissão otimizada.

Primeiramente, dispomos de uma fonte que pode ser ajustado o comprimento de onda de excitação; a segunda parte, um conjunto de lentes que garanta um bom alinhamento; e por fim, um fotodetector (*Ocean optics* modelo USB4000). Foi utilizado filtro óptico que eliminasse toda radiação da fonte. Na figura 21 temos o esquema do alinhamento óptico para a PL. O programa do fotodetector nos ajuda coletar informações como média (nº de pontos) e tempo de integração.

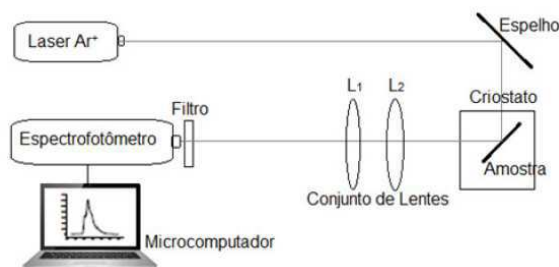


Figura 21: Esquema de um alinhamento óptico para medidas de PL [30].

Para as blendas em solução utilizamos uma configuração de média 10 e tempo de integração de 100 ms; comprimento de onda excitação de 400 nm para o sistema com o BEHP-PPV e 500 nm para o sistema com o MEH-PPV. Já as medidas com os filmes (*casting*) os comprimentos de excitação e a média foram os mesmos e o tempo de integração foi modificado: para os sistemas com o MEH-PPV o tempo foi de 3s e nos sistemas com BEHP-PPV foi de 7s.

4.3.3. Espectroscopia Raman

Para as medidas de Espectroscopia Raman foi utilizado um *Horiba Raman Spectrometer*; um aparelho multiusuário adquirido pela UFU. O espectrômetro Raman possui um microscópio óptico acoplado de forma que podemos excitar regiões de resolução espacial microscópica (figura 22). Para todas as medidas foram utilizados tempos de integração de 10s, uma média de aquisição de 2, grade 600 g/mm, fenda de 400 μm de abertura, objetiva de 100X.



Figura 22: Espectrofotômetro (*Horiba*) utilizado para obter os espectros Raman das blendas.

A fonte de excitação utilizada para medidas do sistema com o MEH-PPV foi de 785 nm com potência de saída máxima de 20 mW; e para as blendas com o BEHP-PPV foi utilizado um laser de 633 nm com potência de saída máxima de 20 mW.

4.4. Caracterização microscópica - AFM

As medidas de microscopia de força atômica (AFM- Atomic Force Microscopy) foram feitas com o um equipamento da *Shimadzu* SPM-9600 (figura 23), um aparelho multiusuário da UFU. Foi utilizado o próprio programa do aparelho para tratar as imagens de superfície. Foi utilizado o modo dinâmico nas amostras, este usa um sinal de vibração sinusoidal que então pode ser usado para criar a imagem e o atraso da fase consolida as informações, portanto determina as propriedades da superfície. Essas imagens podem ser vistas de como: desvio, fase, A sin e A cos, de forma que foram usados nesse trabalho a imagem do tipo desvio.

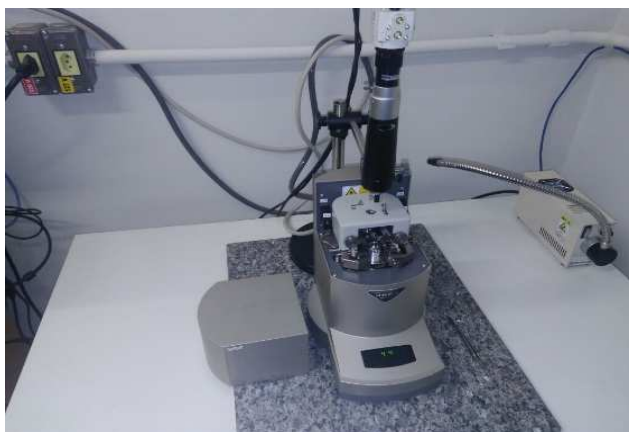


Figura 23: Equipamento de AFM utilizados para fazer as medidas de microscopia.

4.5. Caracterização elétrica - Curvas I x V

As medidas elétricas dos dispositivos tipo LEC, foram feitas na configuração de um “sanduíche”; formado inicialmente, por: um anodo - substrato de vidro com uma fina camada ITO (óxido de índio estanho); uma camada ativa - deposita-se um filme fino por *spin-coating* das blendas poliméricas sobre o ITO; e por fim, um catodo - uma camada de alumínio é depositada em cima da camada ativa. Aplica se uma ddp entre o ITO (anodo) e o Alumínio (catodo), para fazer medidas elétricas das LECs. Utilizamos como instrumento de medida uma fonte programável Keithley 2410 C (especificações: tensão máxima de $\pm 1100V$ e de corrente de $\pm 10pA$ a $\pm 1,05A$) - Figura 24.



Figura 24: Keithley 2410 C utilizado para fazer as medidas elétricas.

CAPITULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Blendas com o MEH-PPV

5.1.1. Absorção Óptica

O polímero conjugado MEH-PPV possui cor vermelha quando sólido e alaranjada quando líquido. Foi o primeiro polímero conjugado que deu origem a LEC [9]; possui características de óptica não linear dentre outras [31].

Afim de identificar as mudanças nas propriedades ópticas e estruturais de tais blendas, se faz necessário medir os espectros de absorção das blendas em solução e filmes.

Na figura 25 temos os espectros normalizados das blendas em soluções. Notamos um espectro bastante largo entre 300-600 nm característico de polímeros conjugados[19]. Observa-se uma banda com máximo em ~ 490 nm na região do visível, e uma segunda mais próximo a região do ultravioleta (UV) em ~ 335 nm. Podemos notar, em relação ao MEH-PPV puro, que não há variação do perfil de linha e nem na posição da banda principal, quando variamos a concentração dos sais triflato (azul) e perclorato (verde) de lítio nas blendas.

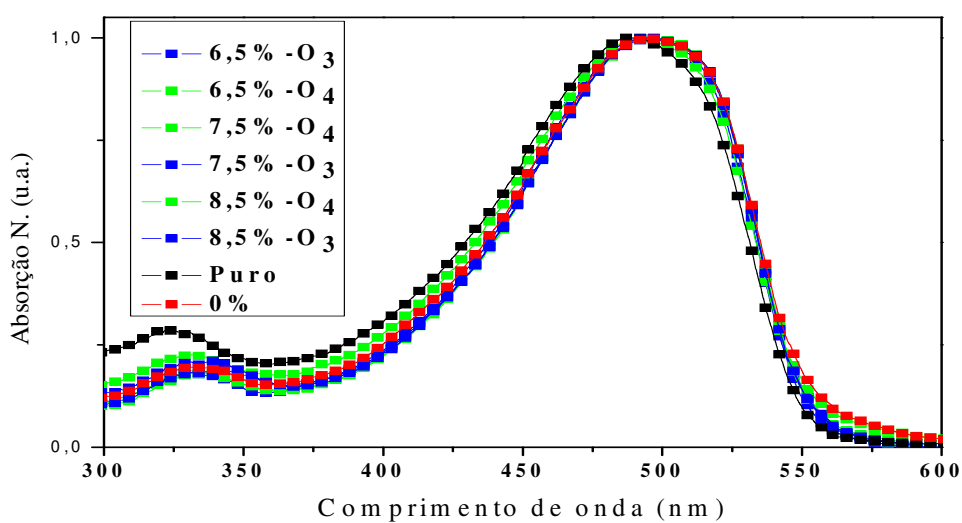


Figura 25: Espectros de absorção óptica das blendas em soluções: em azul as amostras com o sal Triflato ($-O_3$); e em verde com o sal Perclorato ($-O_4$).

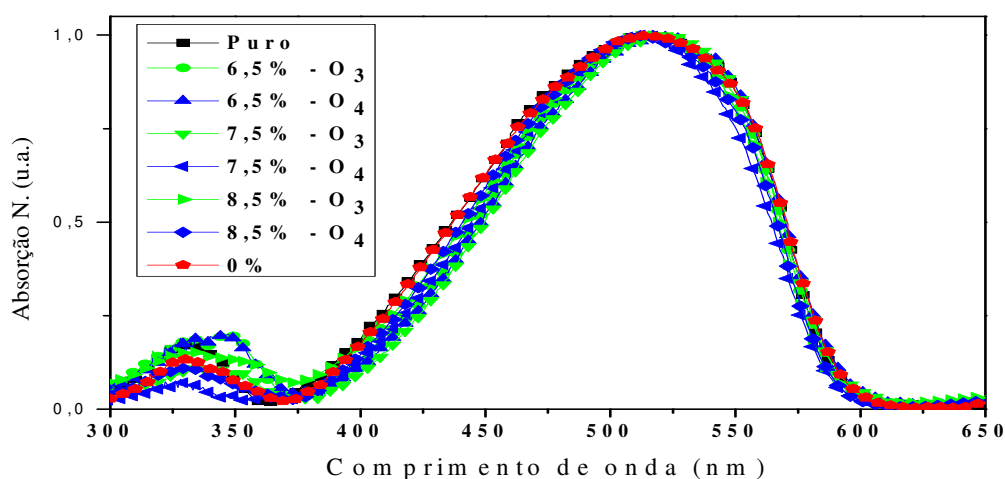


Figura 26: Espectros de absorção óptica das blendas em filmes *casting*: em verde as amostras com o sal triflato ($-O_3$); e em azul com o sal perclorato ($-O_4$).

A partir das blendas em solução, foram feitos filmes *casting*. Tais filmes estão no estado sólido, de forma que todo o solvente foi evaporado das amostras e não contribui mais para o sistema.

Na figura 26 temos os espectros do MEH-PPV puro e das blendas na forma de filme. Observamos um espectro largo que varia de 300 a 650 nm, com uma banda principal em ~517 nm e outra menos intensa em ~330 nm. Comparando as amostras do MEH-PPV puro com as

blendas, não há modificação da posição da banda principal para os sistemas com triflato (verde) e perclorato (azul) de lítio, com isso pode ser afirmado que os EPs não modificaram o comprimento de conjugação do MEH-PPV; sugerindo uma forte agregação do PC e também separação de fase nos filmes, pois já sabido que esse tipo de blenda gera esse tipo de morfologia e posteriormente, essas evidências será comprovada pela medida de superfície.

Podemos comparar os espectros das soluções e dos filmes, visto na figura 27. Conseguimos observar que a banda principal é mais larga no filme comparada com a solução. Um ligeiro deslocamento para o vermelho ~28 nm da banda principal de AO no filme também foi observado.

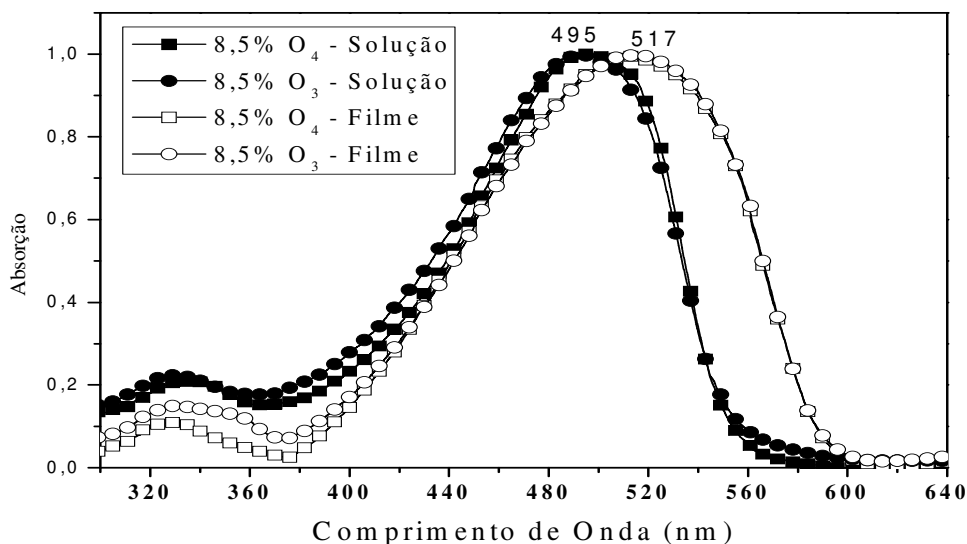


Figura 27: Comparação entre os espectros da solução (sólido) e filme das blends (abertos) com MEH-PPV: quadrado referente às blends com o perclorato, e círculos às blends com o sal triflato.

Essas variações podem ser explicadas pela influência do solvente dentro das cadeias poliméricas; tal efeito é chamado solvatocromismo [32]. Ou seja, o solvente que é específico para materiais orgânicos, tem a capacidade de modificar suavemente a cor das blends e logo, modifica o estado fundamental e o estado excitado, alterando o momento de dipolo da molécula. Essa alteração acarreta a modificação do éxciton. Em um levantamento bibliográfico [31,33] sobre os efeitos dos solventes; Foi visto que, solventes aromáticos e não-aromáticos em polímeros conjugados podem gerar diferentes agregações. Os estudos revelam que, nos solventes não-aromáticos há uma melhor dispersão dos PCs em relação aos solventes aromáticos, no nosso trabalho o solvente é aromático (anéis de carbono por exemplo).

O alargamento da banda principal das amostras em filme é atribuído ao espaçamento intramolecular, onde a transferência de energia do elétron- π provoca uma maior mobilidade na solução comparada ao filme; ou seja, o elétron- π que estava no estado fundamental e migra para o estado excitado, possui menos "espaço" para se mover no filme do que na solução.

5.1.2. Espectros de PL

Os espectros de PL das blends contendo o MEH-PPV foram estudados. Inicialmente, temos os espectros das soluções, que podem ser vistos na figura 28. Observamos um máximo em 554 nm (2,24 eV) atribuída a transição 0-0, denominada puramente eletrônica; e uma segunda transição, denominada 0-1 fônon em 591 nm (2,10 eV). A variação na intensidade dos espectros está relacionada à quantidade de solvente usado; onde há mais solvente e menos soluto temos uma menor intensidade nos espectros. No interior da figura 28 temos a intensidade normalizada em função da energia, onde podem ser vistas as energias atribuídas às transições.

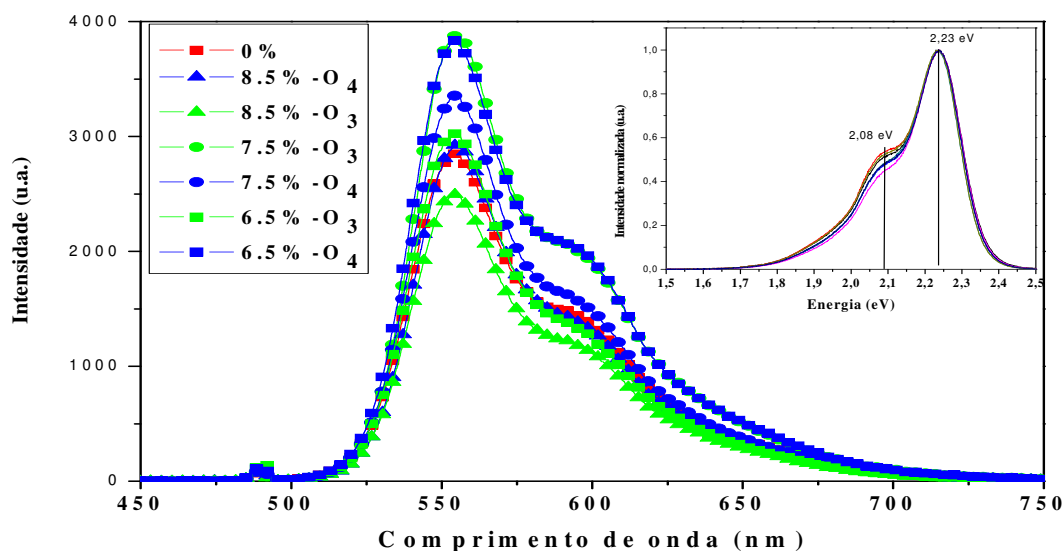


Figura 28: Espectros de PL das blends em soluções com MEH-PPV. Em verde as com os EP com o sal triflato e em azul as amostras que contém o sal perclorato.

O tempo de integração na aquisição da PL pode ser ajustado no ato da medida. Para as amostras em solução, utilizamos milissegundo no fotodetector; diferente dos filmes onde são usados tempos de integração da ordem de segundos, para o mesmo fotodetector. Assim,

blendas em solução emitem muito mais brilho que em filme, tendo assim um alto brilho; porém, a intensidade da PL nos filmes é bem menor; consequentemente, menor brilho.

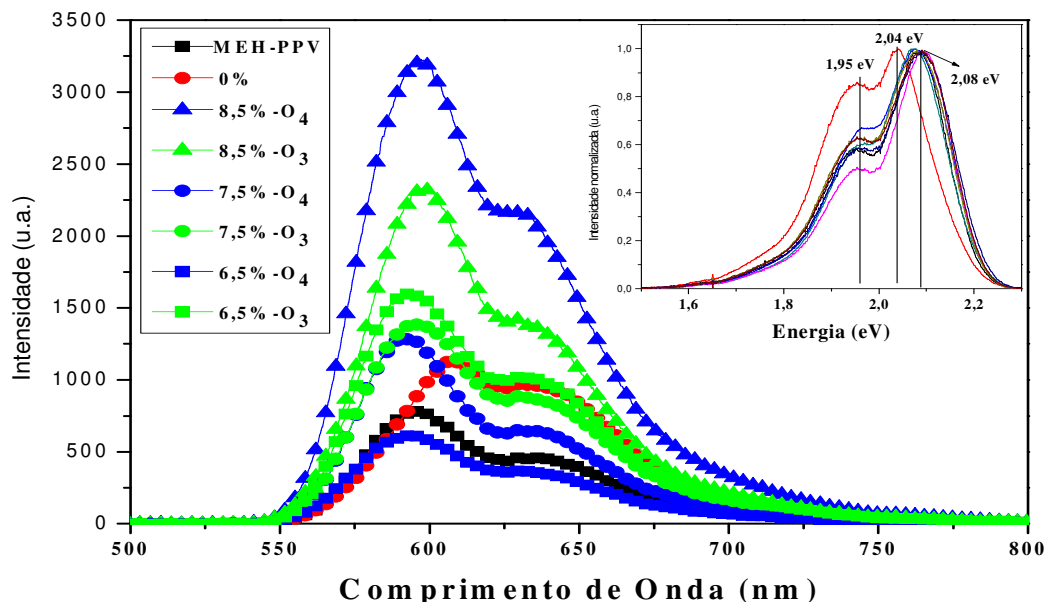


Figura 29: Espectros de PL das blendas com o MEH-PPV na forma de filme: em verde blendas com o sal triflato e em azul blenda com o sal perclorato.

Na figura 29 temos os espectros dos filmes das blendas contendo o MEH-PPV. A variação na intensidade dos espectros é devido a maior emissão de cada filme. Observa-se que a estrutura é modificada, onde temos a transição 0-0 em 2,08 eV (596 nm) para todas as blendas, exceto a blenda com 0%; onde a banda é deslocada para ~2,04 eV (607 nm). Na transição 0-1 fônon, em torno de 1,95 eV (635 nm), não houve variação na sua posição com a adição de sais (interior da fig. 30). O maior deslocamento, para maiores comprimentos de ondas, observado na blenda de 0%, pode ser devido à mudança no comprimento de conjugação do MEH-PPV com a introdução do polímero PE-b-POE.

As unidades de polietileno (PE) podem produzir torções na cadeia principal dos PCs da classe PPV [34], resultando em uma modificação nos estados HOMO-LUMO da cadeia principal. O pico 0-1 da blenda 0% é mais intenso que os picos das demais amostras. Isso é atribuído ao forte acoplamento elétron-fônon; ou seja, os modos vibracionais do PC estão sendo alterados pelo acréscimo do polímero em bloco.

Já nas blendas com sais dissociados, os íons livres no EP, geram uma diminuição no acoplamento elétron-fônon dentro da blenda, facilitando a difusão do elétron- π dentro da

blenda. Esse comportamento nos espectros de PL devido aos íons livres (perclorato e triflato), nos confirma que as espécies iônicas nos EPs modificam as propriedades eletrônicas do MEH-PPV. Ou seja, no estado excitado os íons livres do EP participam desse processo de difusão nas blendas.

Sabe-se que os íons livres contribuem para facilitar a eletroluminescência (emissão de luz ao se aplicar uma ddp) na tensão de operação do dispositivo [26], outro fator a ser levado em consideração é o fato desses possuírem tamanhos diferentes, de forma que isso possa modificar a estrutura de bandas; modificando os orbitais hibridizados do carbono. Isso será posteriormente confirmado nos espectros Raman.

Comparando os espectros normalizados de PL da solução e do filme que está na figura 30, nota-se que o perfil de linha nos espectros não foi modificado na solução; comprovando assim uma fraca interação da banda das blendas com o solvente. Um outro aspecto importante é o deslocamento para o vermelho das blendas no filme comparado com a solução; esse efeito é chamado solvatocromismo [32]. Também notamos no filme que na transição 0-1 fônon há uma ligeira modificação em intensidade ao se comparar os tipos sais. Afim de entender melhor essas variações no acoplamento elétron-fônon e o comportamento dos sais, se faz necessário calcular o fator de Huang-Rhys (HR) em função da concentração. Esse fator mede o deslocamento relativo entre os mínimos das curvas de potencial do estado fundamental e do excitado [18,35] utilizando uma simples relação $S=I_{01}/I_{00}$. O cálculo do HR nos indica a variação nos comprimentos de conjugação da cadeia polimérica conjugada.

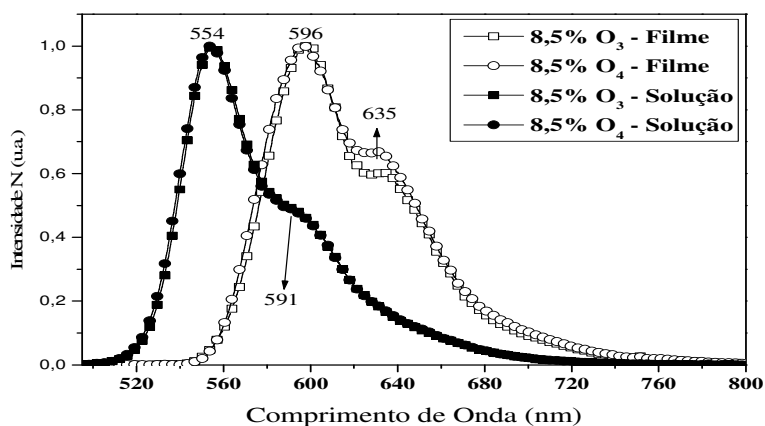


Figura 30: Comparação entre os espectros da PL em solução (cheio) e filme (vazio), para a blenda com 8,5% de sal: -O₄ usamos círculos e -O₃ usamos quadrados.

Outra forma de tentar explicar a variação na transição no pico 0-1 fônon devido ao tipo de sal seria ajustando os espectros dos filmes, e comparar com os valores experimentais do fator de Huang Rhys (desordem do sistema). Na figura 31 temos os ajustes, onde foram usados

funções Gaussianas, que são funções de distribuição. Para o ajuste de todo perfil de linha do espectro de cada amostra foram de três Gaussianas; como sugerido por das simulações dos autores [18,35], e com o auxílio das energias de fônons encontrados nos espectros Raman. O programa de simulação nos permite utilizar essa configuração de ajustes, de forma que esteja livre a largura das Gaussianas e fixamos a posição (em energia). Para a determinação do S fizemos a razão entre os picos das Gaussianas, atribuídas aos acoplamentos 0-0 e 0-1 – Figura 31.

Na tabela 4 temos os valores experimentais e teóricos do Fator de Huang Rhys determinados com uma incerteza de $\pm 0,01$. Notamos que nas blendas com o sal LiClO_4 esse fator é ligeiramente menor que com o sal LiCF_3SO_3 ; indicando assim que o tamanho do ânion altera diferentemente a vibração da rede. Outra observação é que a maior modificação do acoplamento elétron-fônon acontece para a blenda com 0% de sal (o S aumenta em média 0,30); indicando que a introdução do polímero em bloco altera a estrutura do MEH-PPV, variando o seu comprimento de conjugação.

Fator de Huang-Rhys		MEH-PPV	0%	6,5%-O₄	7,5%-O₄	8,5%-O₄
	EXP.	0,57	0,85	0,59	0,51	0,67
	TEÓRICO	0,54	0,88	0,57	0,49	0,71
		MEH-PPV	0%	6,5%-O₃	7,5%-O₃	8,5%-O₃
	EXP.	0,57	0,85	0,64	0,64	0,61
	TEÓRICO	0,54	0,88	0,67	0,63	0,57

Tabela 4: Cálculo dos valores experimentais e teórico do Fator de Huang-Rhys para todas as blendas.

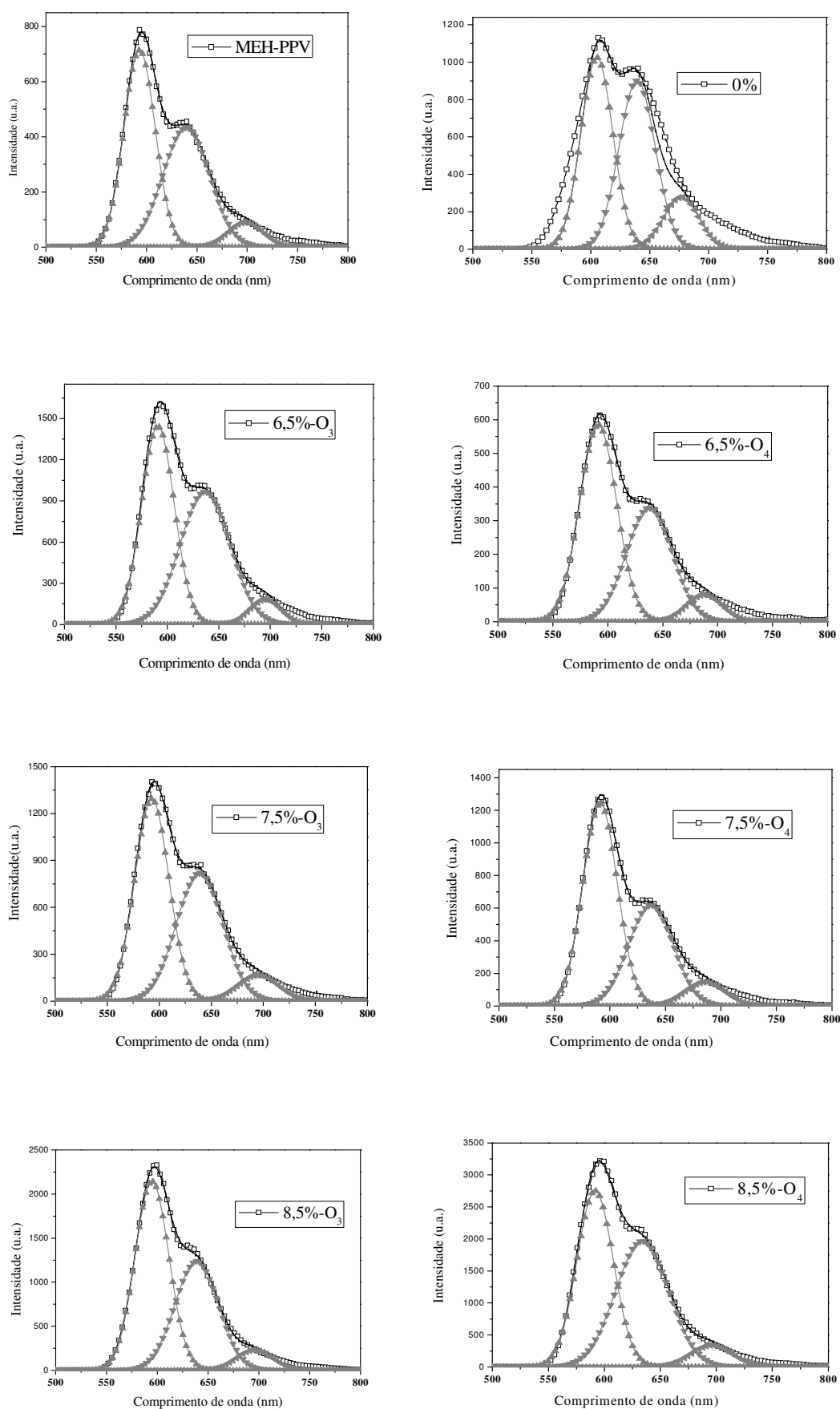


Figura 31: Espectros de PL das blends em filme: a esquerda blends com o sal perclorato a direita blends com o sal triflato.

5.1.3. ESPECTROS RAMAN DAS BLENDS COM O MEH-PPV

Partindo do polímero em bloco temos, na tabela 5, alguns modos que podem ser atribuídos ao POE-*b*-PE [14]. O polímero em bloco usado tem 20% de PE e 80% POE e uma massa de 2250 g/mol. Sabemos que sua estrutura química possui características helicoidais (fig.7), onde esse determinado grupo químico tem muitos graus de liberdade; assim trataremos as atribuições dos modos vibracionais como sendo frequências de grupo.

Frequências de grupo (cm ⁻¹)	PEO	PE	Atribuições
844/858	Forte	-	r(CH ₂) _a
913/932	Fraco	-	r(CH ₂) _s , v(COC) _a
1064	Média	média	v (CC) _a , r(CH ₂) _s e v(CO) _s
1129	-	média	ω(CH ₂), v(CC) _s
1140	Média	-	ω(CH ₂) _s , v (CC)
1231	-	fraco	r(CH ₂)
1280	média	-	t(CH ₂) _s , t(CH ₂) _a
1294	Forte	-	t(CH ₂) _a , t(CH ₂) _s
1295	-	Forte	t(CH ₂) _s , t(CH ₂) _a

Tabela 5: Atribuição dos modos vibracionais para o POE-*b*-PE: *r*(roking), *v*(stretching), *t*(torsion), *w*(wagging), *s*(symmetric) e *a*(antisymmetric) [adaptado ref.14]

Com a introdução do sal no polímero puro, esse se torna dissociado e podemos ter as interações iônicas, como os "íons livres", a formação de pares e agregados iônicos. Analisando-se as frequências de vibrações dos ânions ClO₄⁻ e CF₃SO₃⁻, podemos estimar a quantidade de ânions dissociados nos EPs [36].

Para o ânion Perclorato temos uma banda em 930 cm⁻¹ correspondente a vibração totalmente simétrica A₁ [36]. Já o ânion Triflato é mais complexo; pois seus modos vibracionais terão contribuições tanto do grupo SO₃⁻ quanto do grupo CF₃⁻.

Eletrólitos POE-*b*-PE / Li⁺CF₃SO₃⁻

Na figura 32 temos os espectros Raman do POE-*b*-PE puro (vermelho), do sal triflato de Lítio puro (preto) e dos EPs em função da concentração de sal (6,5%; 7,5%; 8,5%). Para o polímero em bloco temos os modos que podem ser vistos na tabela 5 [14]. Para o sal triflato puro temos três modos vibracionais mais intensos em torno de ~316 cm⁻¹ que corresponde a ligação C-S, temos um segundo em ~768 cm⁻¹ que é atribuído ao grupo CF₃⁻ e por fim, em ~1060cm⁻¹ atribuído ao modo de simetria do grupo SO₃⁻[35]. Com o aumento da concentração

de sal no polímero em bloco, podemos ver que a intensidade das bandas correspondentes às vibrações do ânion Triflato, aumenta ligeiramente (marcado em * nos espectros).

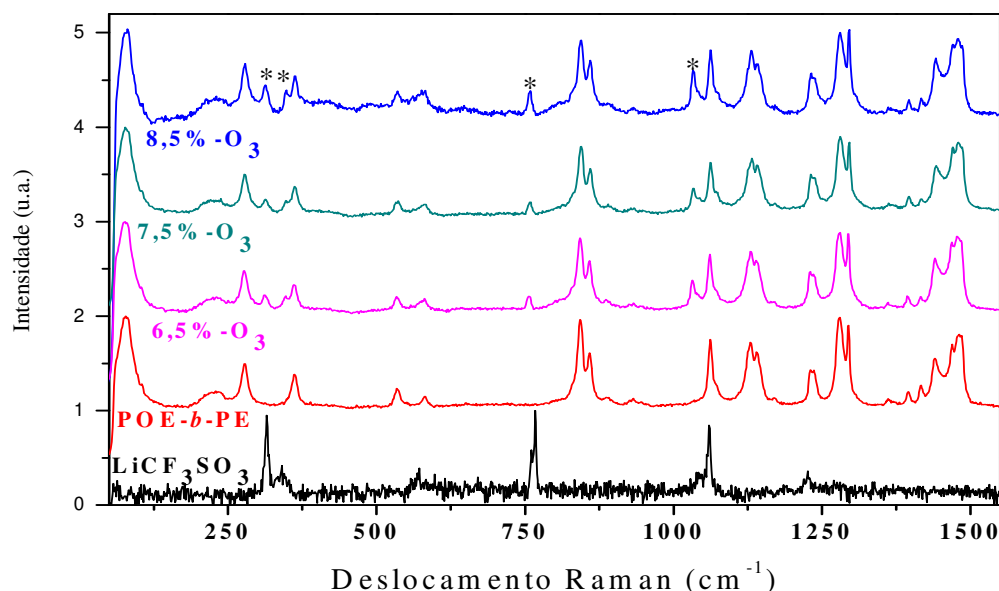


Figura 32: Espectros Raman dos EPs em função da concentração do sal triflato de lítio.

A fim de confirmar se o polímero em bloco conseguiu dissociar os íons, isto é, se o efeito de solvatação ocorreu, faz-se necessário ajustar os espectros Raman dos EPs, analisando as regiões de vibração do ânion correspondente.

Na figura 32 podemos ver que os modos do POE-*b*-PE não são afetados com a introdução do sal.

Para os EPs, observamos que a na região correspondente às vibrações da ligação C-S em $\sim 316 \text{ cm}^{-1}$ no sal puro, deslocou-se para $\sim 311 \text{ cm}^{-1}$ em todos os EPs. Na região de vibração do grupo (CF_3^-) a banda do sal puro que estava em 768 cm^{-1} foi deslocada para menores energias $\sim 758 \text{ cm}^{-1}$ para todos os EPs. Pôr fim a banda de vibração do grupo SO_3^- em $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ para o sal puro, deslocou-se para $\sim 1033 \text{ cm}^{-1}$ em todos os EPs.

Esse deslocamento para menores energias das bandas de vibração correspondentes ao ânion triflato nos EPs, indica que o sal foi dissociado pela matriz polimérica em bloco. E o aumento da intensidade em função da concentração de sal, indica um maior número de íons livres disponíveis para a condução iônica nos EPs, entretanto como a variação do sal e pequena a intensidade não é proporcional.

Eletrólitos POE-*b*-PE / $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$

Para os EPs que contém o sal perclorato de lítio, fizemos também medidas Raman e os espectros estão apresentados na figura 33. Conseguimos ver para o sal Perclorato puro (em preto) um pico bem intenso comparado aos demais picos do sal puro, que esta em 926 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração de simetria A_1 do ânion Perclorato. Na literatura, o pico correspondente a essa vibração, para o sal puro, está em 940 cm^{-1} [14,36]. Esse deslocamento sugere que o sal está hidratado (contém moléculas de água na sua composição).

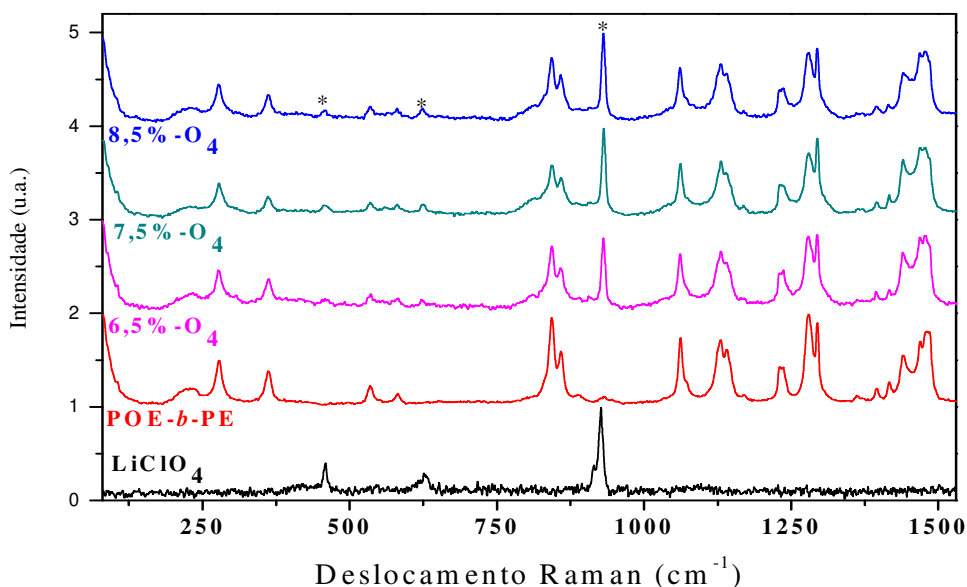


Figura 33: Espectros Raman dos EPs em função da concentração do sal perclorato de lítio.

De maneira similar ao sistema com sal triflato, foi feito ajustes dos espectros Raman dos EPs com o sal Perclorato na região correspondente as vibrações do ânion ClO_4^- (em *).

Observamos que as posições das bandas do polímero puro na região acima de 1000 cm^{-1} são levemente afetadas pela introdução do sal, entretanto a intensidade é mais modificada. Os modos vibracionais correspondentes às vibrações do ânion perclorato puro em $\sim 463\text{ cm}^{-1}$, 628 cm^{-1} e 926 cm^{-1} , deslocaram-se para 457 cm^{-1} , 623 cm^{-1} e 930 cm^{-1} ; respectivamente. A intensidade do modo em 930 cm^{-1} aumenta em função da concentração.

Como as informações retiradas dos espectros Raman (fig. 32 e 33), concluímos que possuímos íons livre dentro dos EPs; o que indica cargas disponíveis para a condutividade iônica.

A comparação entre os sistemas com os sais triflato e perclorato mostra que a concentração de íons livres nos dois sistemas, varia em função da concentração e que o EP com 8,5% de sal aparenta ser a concentração de sal otimizada.

MEH -PPV

Para a compreensão das frequências vibracionais do MEH-PPV puro foram feitas medidas Raman, como pode ser notado na figura 34 - em preto. Como vimos nos espectros de absorção e emissão óptica o solvente usado não influencia muito as propriedades físico-químicas das blendas com o MEH-PPV em solução; porém no filme a mudança é observada; de forma que podemos ter várias regiões no filme com características muito diferentes, isso por que o solvente não interage fortemente. Medidas em diversas regiões dos filmes indicaram uma não homogeneidade destes. Nós temos várias frequências de grupo identificadas nos espectros, de forma que conseguimos montar a tabela 6 [37 a 40], com as frequências de grupo associadas aos derivados do polímero conjugado PPV.

Frequência (cm ⁻¹)	PC	Atribuições
600	-	C-O-C
960	Médio	b(Vinil C-H)
1100	Forte	Fenil [$\nu(\text{C-C}) + b(\text{C-H})_a$]
1176	-	Fenil [$(\text{C}=\text{C}) + b(\text{C-H})$]
1317	-	Vinil [$\nu(\text{C}=\text{C}) + b(\text{C-H})$]
1553	Fraco	b (Fenil C=C)
1589	Forte	ν (Fenil C-C) _s
1626	Médio	ν (Vinil C=C)

Tabela 6: Tabela para os modos vibracionais referente aos PCs derivados do PPV; onde: ν (stretching), b (bending),

S (symmetric), a (antisymmetric) [37 a 40].

Como utilizamos uma combinação de solventes, tal que cada um deles fosse compatível com o PC ou o EPs, nos filmes analisados, vemos que o MEH-PPV pode estar sendo parcialmente dissolvido, provocando regiões no filme de alta agregação e consequentemente, separações de fase quando misturado aos EPs.

Blendas poliméricas

A partir dos EPs preparados anteriormente, fizemos suas respectivas blendas. Primeiramente, foram preparadas soluções em THF + Acetonitrila (3:1) nas concentrações de 20% de MEH-PPV e 80% de EPs. Em seguida, fizemos filmes *casting*, e a partir dos filmes eximido de solvente, foram feitas as medidas Raman para cada blenda.

Blendas MEH-PPV + EPs com o sal LiClO₄

Espectros das blendas apresentados na figura 34 mostram que as bandas dos polímeros estão superpondo às bandas de vibração do ânion perclorato de lítio, dificultando a análise da interação iônica e assim, a determinação dos íons livres.

Ao acrescentarmos o polímero PE-b-POE ao PC MEH-PPV (blenda de 0%), as intensidades das bandas do PC na região acima de 1000 cm^{-1} aumentam em intensidade. Essa região corresponde às frequências de vibração das diferentes ligações de carbonos presentes nos grupamentos fenil e vinil do MEH-PPV. Assim, podemos inferir que os grupos etileno e óxido de etileno modificam a estrutura desse polímero conjugado. A introdução do sal não causa alteração significativa na blenda; como visto para as blendas com 6,5; 7,5 e 8,5 % de sal Perclorato. Em geral os solventes utilizados não interagem fortemente com a blenda [37,50], podendo resultar em um PC mais agregado (como sugerido nas medidas de AFM) de forma que os modos intensos vistos nos espectros Raman podem ser relativos aos modos vibracionais do PC.

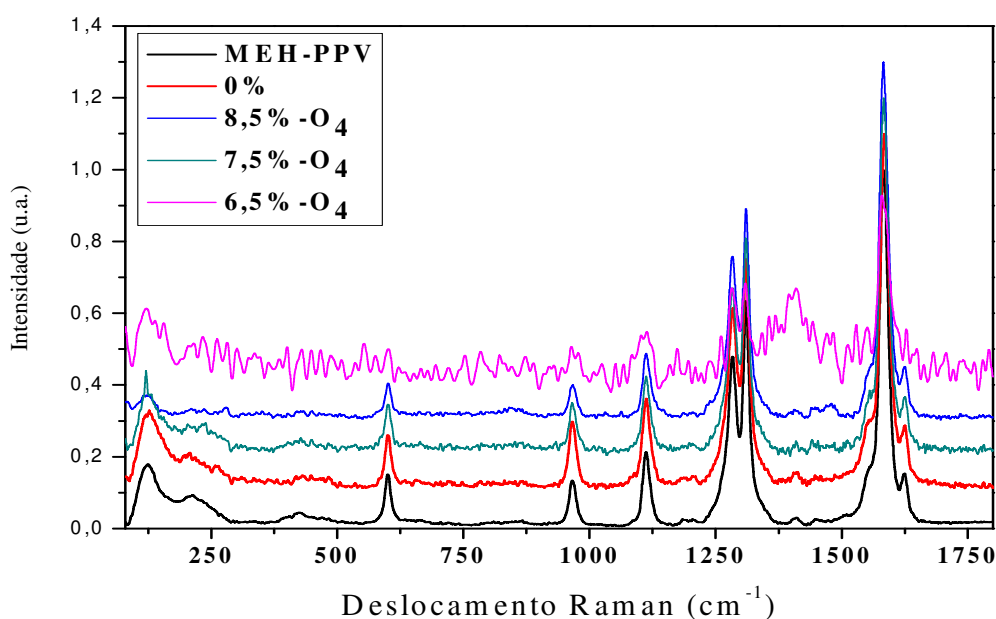


Figura 34: Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV + EPs com sal LiClO_4 .

Blendas MEH-PPV + EPs com o sal LiCF_3SO_3

Espectros das blendas apresentados na figura 35 mostram que as bandas dos polímeros superpõem as bandas relativas aos modos vibracionais do ânion triflato, dificultando a análise da interação iônica.

Como vimos nos espectros de absorção e emissão óptica o MEH-PPV é responsável por quase todos os processos ópticos, de forma que temos os modos eletrônicos acoplados com os modos vibracionais; isso sugere que esse PC esteja dominando também os processos vibracionais, de forma que não seja possível observar os modos correspondentes aos ânions dos sais.

Observando a região entre 1500-1600 cm^{-1} , associada com os modos de vibração das ligações C=C presentes no segmento conjugado do MEH-PPV (Tabela 6), pode-se notar ligeiras mudanças na forma de linha da banda. Assim, faremos ajustes nessa região para melhor definir as alterações estruturais presentes nesse conjunto de blendas.

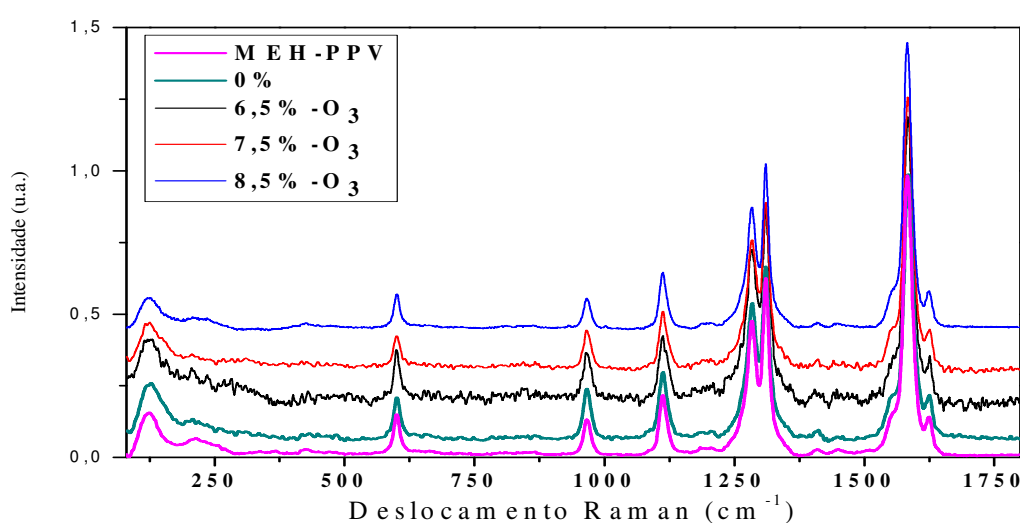


Figura 35: Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV + EPs com sal LiCF_3SO_3 .

Para compreender as modificações ocorridas nas blendas com o MEH-PPV se faz necessário o ajuste da região entre 1500-1700 cm^{-1} . Primeiramente, ajusta-se o espectro do MEH-PPV puro usando a função Lorentziana; a partir dos parâmetros (posição, largura e intensidade) encontrados nas Lorentzianas, levamos o ajuste para as blendas, em função da concentração de sal. Nesse caso, fixamos somente a posição das Lorentzianas correspondentes ao PC para os ajustes das blendas com 6,5; 7,5 e 8,5% de sal. Na figura 36 temos os ajustes das blendas com o sal perclorato de lítio, e na figura 37 os ajustes das blendas com o sal triflato de lítio. Para os dois sistemas com diferentes sais foram utilizadas quatro Lorentzianas no ajuste de cada blenda, centradas em 1551 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1587 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} . Essas frequências de vibrações não variaram a sua posição com o aumento da concentração dos sais. As energias de vibrações encontradas nos espectros Raman, correspondem a banda de energia da transição

0-1 fônon obtida da PL. Essa correlação pode ser vista na tabela 7, onde a energia obtida na PL e no Raman nos garante que os grupamentos fenil e vinil estão sendo alterados com a introdução dos EPs.

Analisando o parâmetro área (figuras 36 e 37) obtido dos ajustes da banda mais intensa na região de 1500 - 1700 cm^{-1} , que correspondente às vibrações do grupo fenil, podemos observar que na blenda com 0% de sal, a Lorentziana centrada em 1580 cm^{-1} possui uma maior área (largura a meia altura multiplicado pela intensidade), isso quer dizer tem maior probabilidade de ocorrer. Com a introdução do POE-b-PE, sua área diminui e a área da Lorentziana em 1587 cm^{-1} aumenta. Com o aumento das concentrações de sal observamos que, novamente a área da Lorentziana em 1580 cm^{-1} volta a ter maior área que a Lorentziana centrada em 1587 cm^{-1} . Tal comportamento ocorre para ambos os sais. Deduzimos assim que há interação entre o polímero em bloco e o polímero conjugado, provavelmente através das ligações C-C do anel aromático (fenil) e as ligações C-C do segmento polietileno. Essa interação gera modificação do anel aromático na sua ligação C-C, provocando um deslocamento dos orbitais HOMO-LUMO do polímero conjugado.

PL	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	λ (nm)	E (eV)
	1689	592	2,09
	1564	639	1,94
	1490	694	1,78
Raman	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	λ (nm)	E (eV)
	1551	644	1,92
	1580	632	1,96
	1587	630	1,96
	1625	615	2,01

Tabela 7: Correlação entre as energias dos modos eletrônicos (PL) e com os modos vibrônicos (Raman).

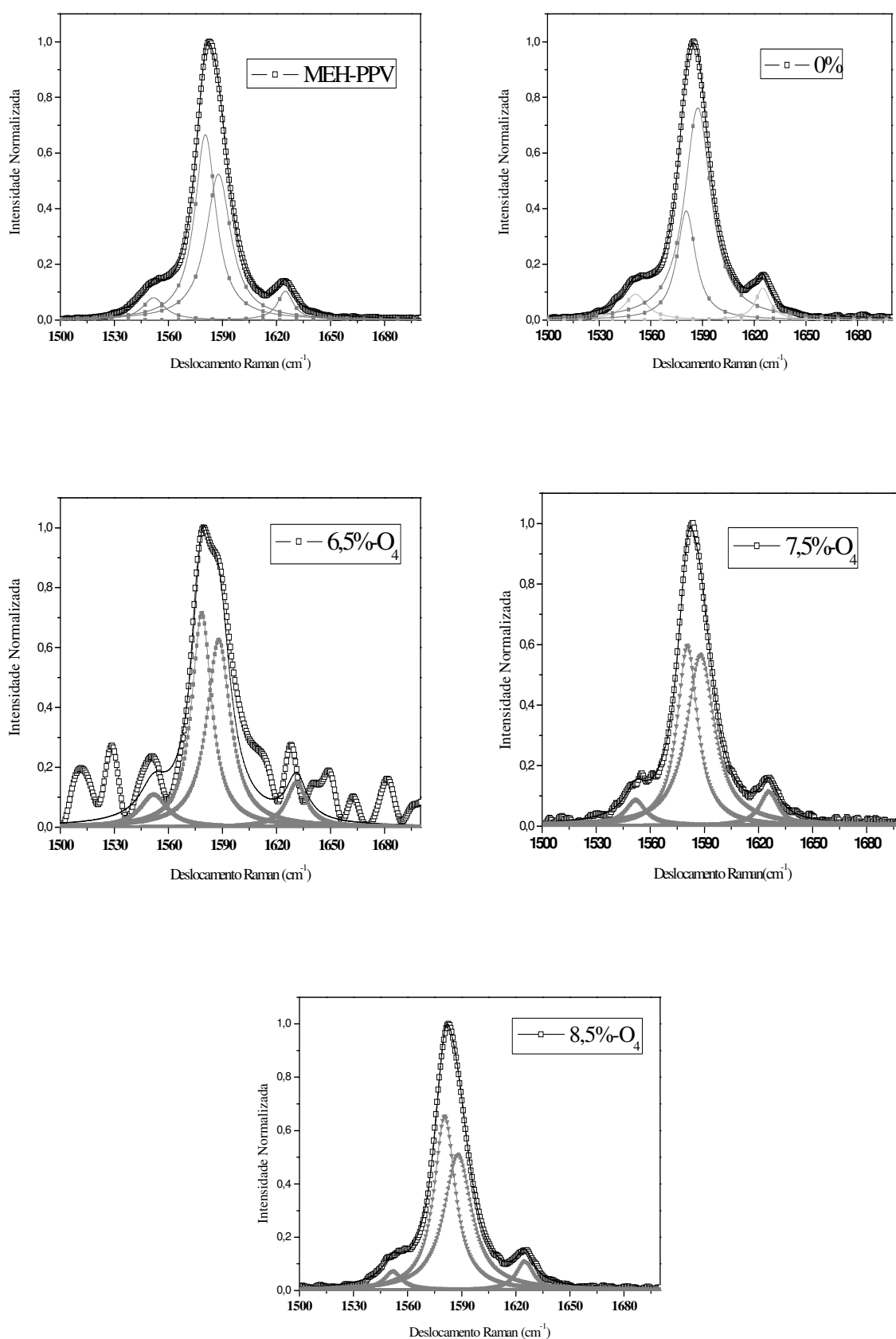


Figura 36: Ajustes dos Espectros Raman das blends com o MEH-PPV utilizando o sal $LiClO_4$, para a região de vibração da ligação C=C.

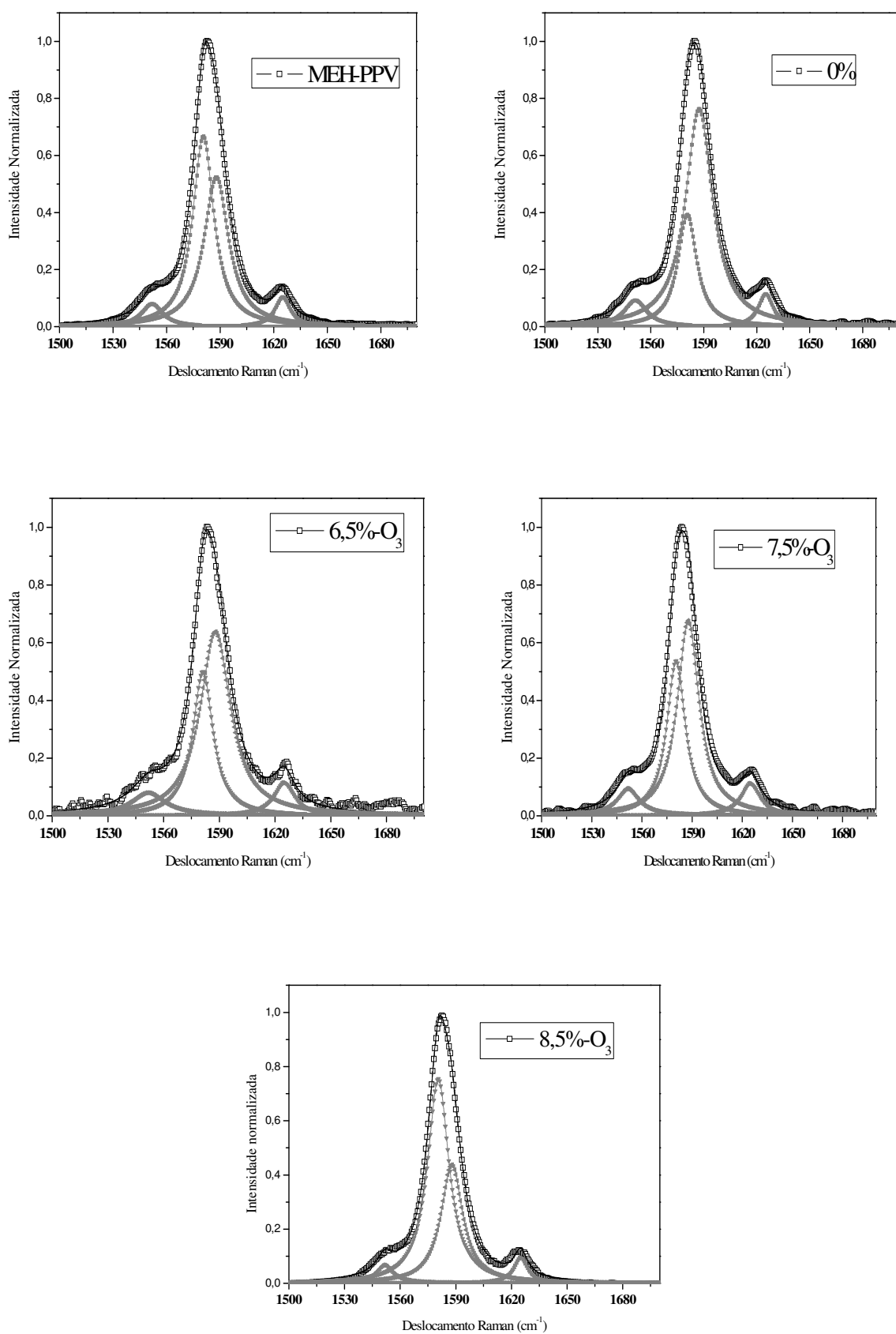


Figura 37: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o MEH-PPV utilizando o sal LiCF_3SO_3 , para a região de vibração da ligação C=C.

5.1.4. AFM

Afim de verificar possíveis separações de fase nos materiais, não homogeneidade dos filmes preparados e estimar a sua espessura, foram feitas análise de superfície e determinação de espessura para os sistemas em estudo através da Microscopia de Força Atômica.

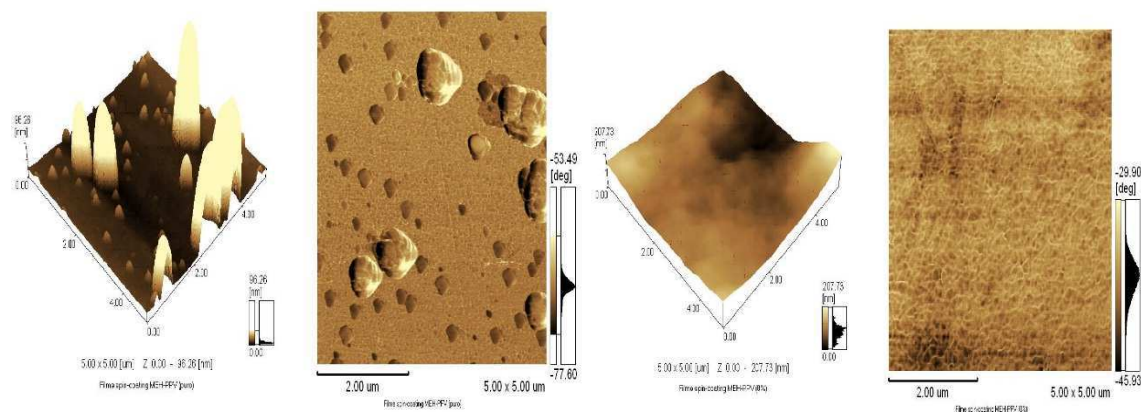


Figura 38: Imagens AFM e em 3D: a esquerda o MEH-PPV e a direita a blenda de 0% em perclorato de lítio.

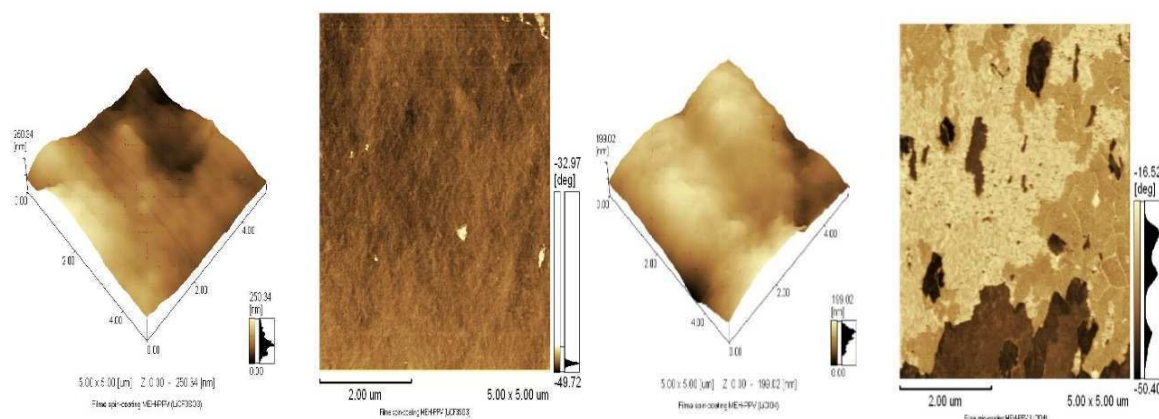


Figura 39: Imagens AFM e em 3D: a esquerda o MEH-PPV e a direita a blenda de 0% em triflato de lítio.

A figura 38 nos mostra imagens de superfície do MEH-PPV (esquerda) e da blenda com 0% de sal (direita). Nota-se alguns grãos maiores e vários menores na amostra de MEH-PPV, estes filmes foi feito a partir das soluções com solvente THF(3):(1)Acetonitrila, devido ao fato de que o solvente não interage fortemente com o material, isto gera estados agregados na

molécula, que são os grãos. No entanto, ao colocarmos o POE-*b*-PE com o MEH-PPV (blenda 0%) notou-se uma grande modificação (fig.38-direita); a superfície está mais homogênea, porém não está muito lisa confirmada na sua imagem 3D.

Já na figura 39 temos as medidas de AFM das blendas com o sal LiCF_3SO_3 (esquerda) e com o sal LiClO_4 (direita). Ao compararmos as imagens, vemos uma diferença entre as superfícies das amostras; primeiramente, notamos que a escolha do sal influencia fortemente a superfície do filme: para a amostra com o sal triflato de lítio, pequenos pontos são vistos e são provavelmente, devidos ao EP, mas a amostra com o sal perclorato observamos com mais detalhes a separação de fase. Além disso, sua superfície se faz bem lisa na imagem em 3D para as blendas comparado com o MEH-PPV puro.

Nas medidas de espessura das blendas foram feitos estudos em duas rotações: uma menor que varia de 500-1000 rpm que está mostrado na figura 40, e uma maior de 1500-2000 rpm que está na figura 41. Na obtenção das blendas em filme utilizando baixa rotação, conseguimos obter uma espessura média desses filmes de 725 nm (fig. 40). Quando utilizamos uma maior velocidade de rotação, a média de espessura variou de 40-70 nm entre os pontos escolhidos para o cálculo (fig. 41).

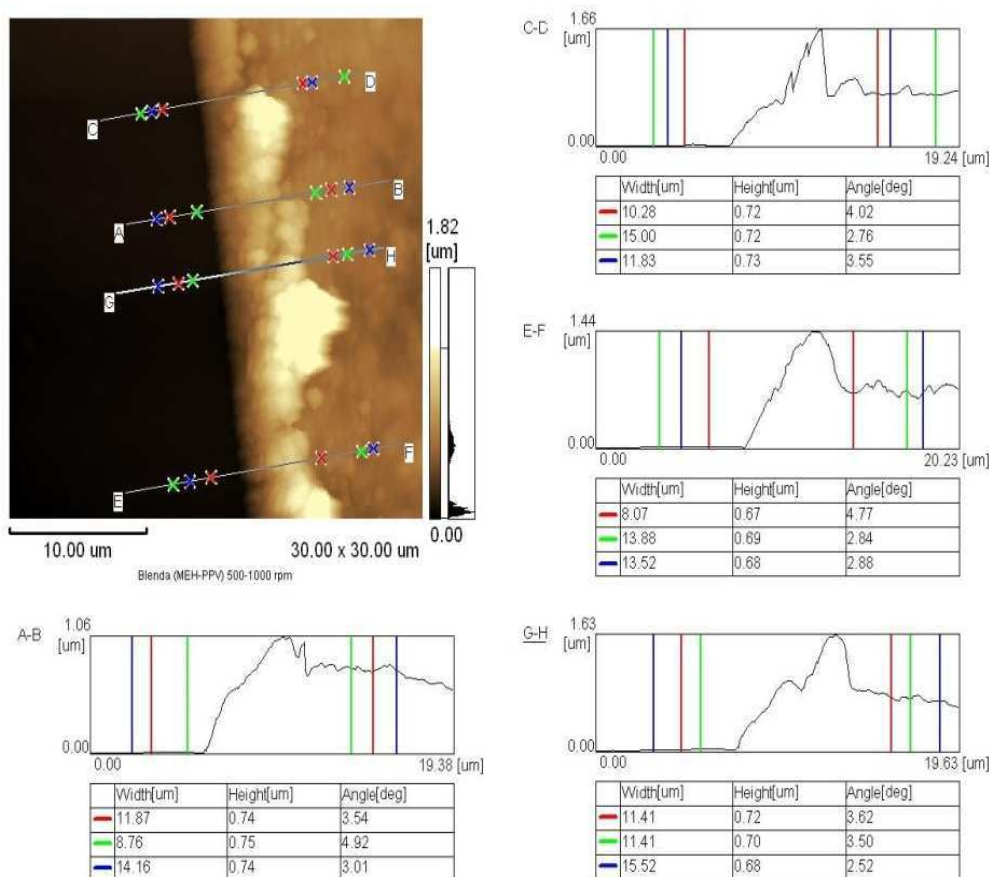


Figura 40: Medida de espessura da blenda, 500 rpm notamos uma media de 40-70 nm.

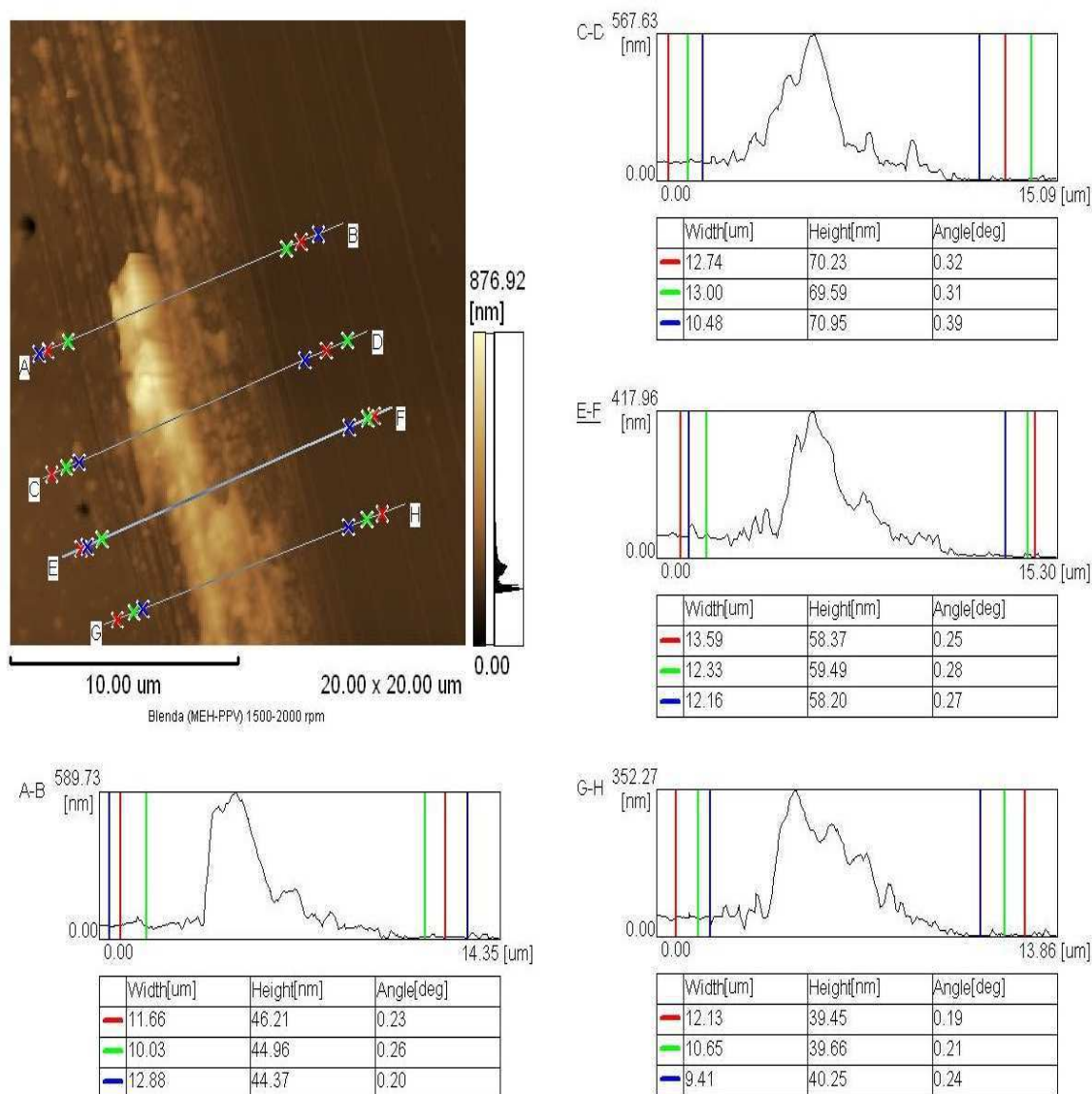


Figura 41: Medidas das espessuras das blendas com o MEH-PPV, notamos uma média entre 40-70 nm.

5.2. BLENDA COM O BEHP-PPV

Nesta seção do capítulo 5 serão discutidos os espectros de AO, PL e Raman e os dados de AFM, das blendas compostas de BEHP-PPV + (PE-b-POE / LiClO₄ ou LiCF₃SO₃). Após essas análises, curvas de IxV do dispositivo LEC serão discutidas.

Gostaria de salienta, novamente, que para as blendas que contém o sal Perclorato de Lítio - LiClO₄ utilizaremos a notação - O₄ e para as blendas com o sal LiCF₃SO₃ utilizaremos a notação - O₃.

5.2.1. ABSORÇÃO ÓPTICA - AO

O BEHP-PPV é um polímero conjugado que não é bem conhecido comparado ao MEH-PPV. Em alguns trabalhos [29,41] podemos encontrar caracterizações ópticas como AO e PL, caracterizações de eletroluminescência; bem como algumas blendas misturando se o BEHP-PPV com outros PCs [29].

Na figura 42 podemos observar nos espectros AO das soluções, uma banda larga que varia de 300 nm a 525 nm característicos de PCs. Temos uma banda principal com um máximo em torno de 408 nm (3,04 eV) na região do visível e uma pequena banda na região de 300 nm a 325 nm. Podemos notar nos espectros que o perfil de linha não é modificado para as soluções, um pequeno deslocamento no espectro da amostra de 0% em relação ao PC puro de ~6 nm, indicando possíveis modificações, ao inserirmos o polímero em bloco. Ao comparamos os espectros das blendas com o sal triflato (azul) e perclorato (verde), não observamos grandes mudanças nos espectros das blendas.

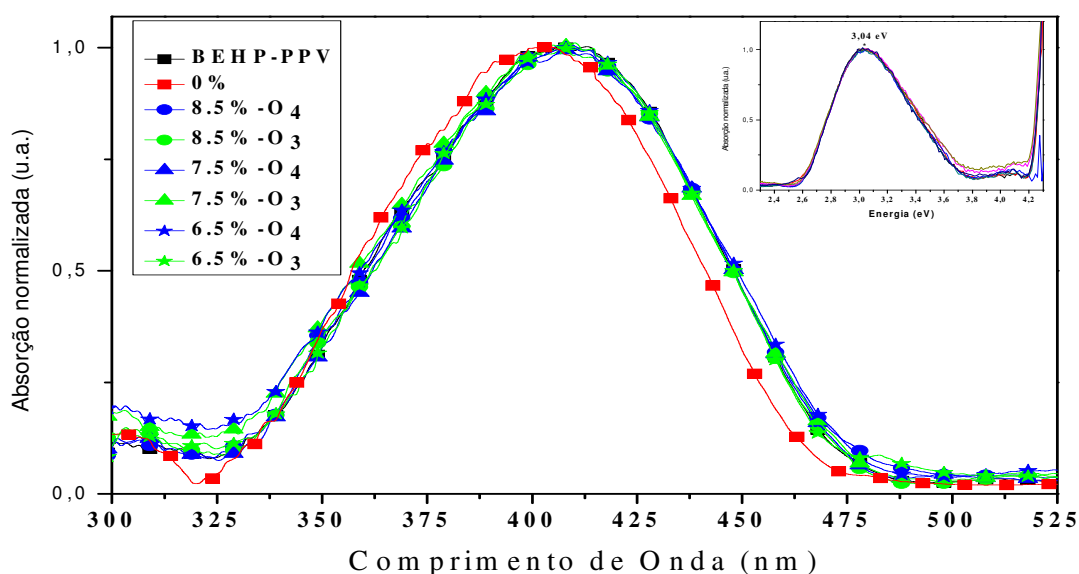


Figura 42: Espectros de AO das blendas em soluções: em azul as amostras com o sal perclorato e em verde as amostras com o sal triflato.

A partir dessas amostras em solução, foram feitos filmes *casting*. Tais filmes são um gotejamento da solução em um substrato de quartzo (não absorve na região que estamos observando) e deixado secar à temperatura ambiente, por ~12 horas.

Os espectros AO dos filmes no estado sólido podem ser vistos na figura 43. Novamente temos um espectro largo que varia de 300 nm a 525 nm. Na região do visível, notamos que há uma variação na posição nas amostras: para o BEHP-PPV a banda principal está na posição de ~424 nm e para a blenda em 0% temos em ~ 420 nm. Para as blends com o sal Perclorato temos em função da concentração de sal, o máximo da banda principal para 8,5% em ~436 nm, 7,5% posição em ~429 nm e 6,5% posição em ~423 nm.

Para as blends com o sal triflato temos em função da concentração de sal, o máximo da banda principal em 8,5% posição ~443 nm, 7,5% posição ~429 nm e 6,5% posição ~442 nm.

Comparando-se o tipo de sal, vemos que o conjunto com o sal triflato (verde) tem uma maior variação no máximo da banda principal (éxciton), diferente do sistema perclorato (azul); isso nos indica que o tipo de sal ou mesmo o tamanho dos íons, podem influenciar as propriedades de absorção ópticas das blends, onde o íon triflato possui maior raio que o íons perclorato.

Uma outra observação é a presença de ombro entre 300-330 nm que também é modificado, em função do sal triflato de lítio.

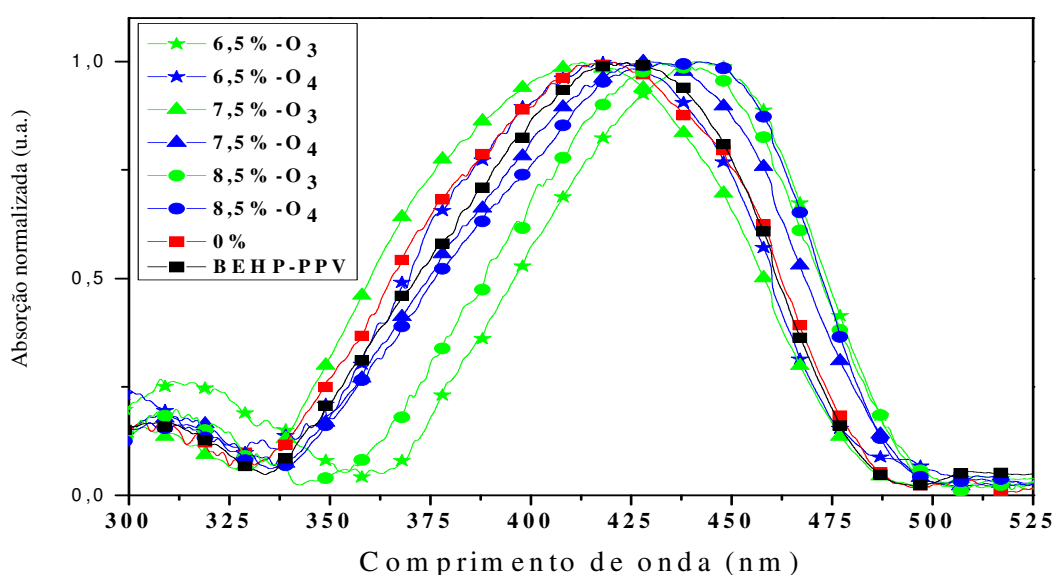


Figura 43: Espectros de AO das blends com o BEHP-PPV na forma de filme: em verde as amostras com o sal triflato e azul sal perclorato.

Na figura 44 comparamos os espectros das soluções e dos filmes, para a amostra de 8,5% de sais Perclorato e Triflato de Lítio. Primeiramente, notamos que o máximo da banda principal

é deslocado nos filmes quando comparados com as soluções para os dois sais: na solução temos a banda em ~408 nm e no filme centrado em ~437 nm. Este efeito modifica tanto o estado fundamental quanto o estado excitado da molécula, pois os éxcitons que são formados na AO são alterados devido a mudança de fase sólida do filme e a líquida (solução). Na solução a interação intermolecular é mais fraca e isso faz com que o elétron possa se mover com mais facilidade no processo de transferência de energia; diferente do filme onde a transferência intermolecular é mais dificultada pelas interações. Também notamos um alargamento dos espectros dos filmes dependente do tipo de eletrólito polimérico.

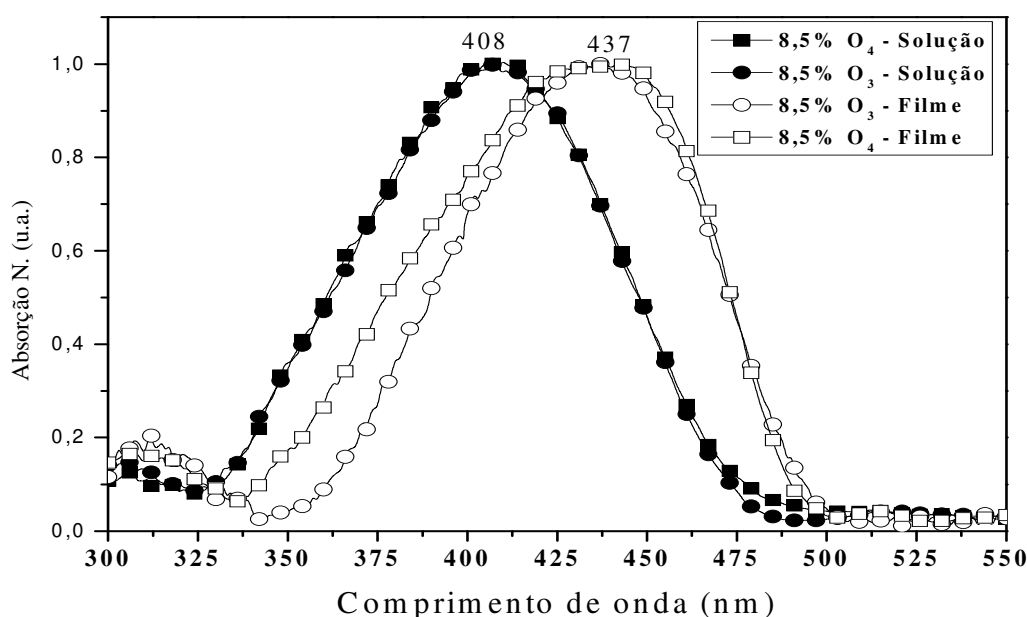


Figura 44: Comparação entre os espectros da solução (sólido) e filme das blendas (abertos) com 8,5% de sal: linhas com quadrados referente as blendas com o perclorato e círculos as blendas com o sal triflato.

5.2.2. ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA - PL

Os espectros de PL das blendas em solução com o BEHP-PPV foram obtidos e podem ser vistos na figura 45. Observamos variação da intensidade nos espectros, devido a diluição do material. Uma banda principal, definida como transição puramente eletrônica, 0-0 em ~488 nm (2,54 eV); uma segunda banda, definida como réplica de fonon, 0-1 fônons ~510 nm (2,43 eV) são observados nos espectros PL das blendas. As energias de transição não variam com a introdução do EP e nem com o tipo de sal de lítio.

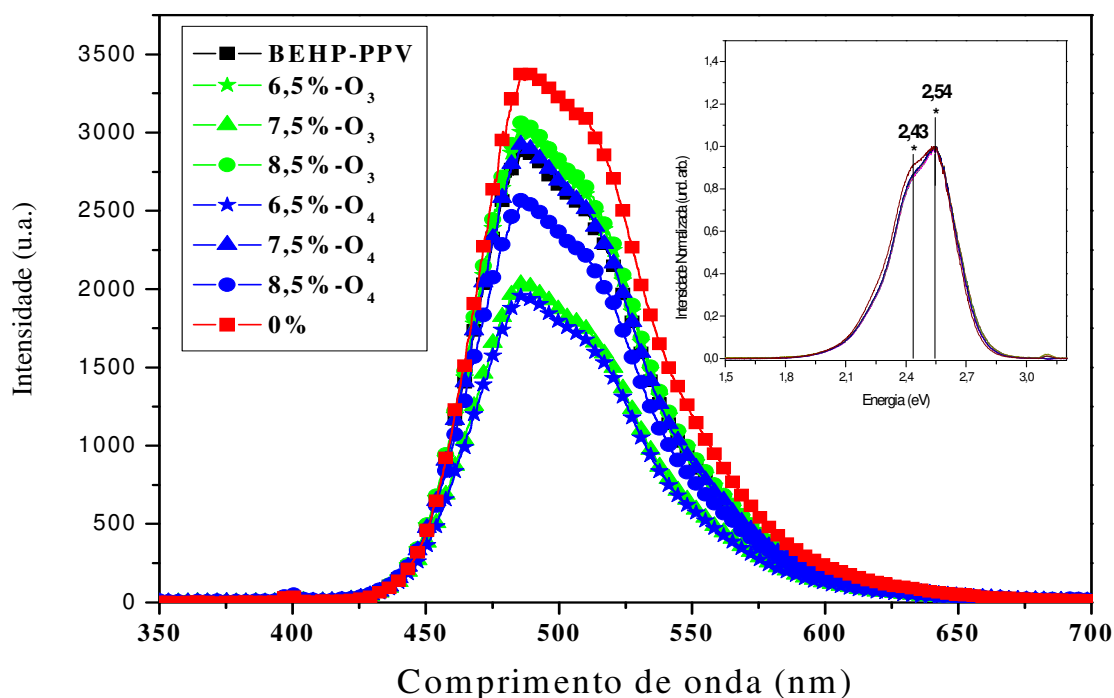


Figura 45: Espectros de PL das blends em solução para o BEHP-PPV: em verde temos as blends com o sal triflato e em azul as blends com o sal perclorato.

Espectros dos filmes para as blends contendo o BEHP-PPV são mostrados na figura 46. Podemos observar a transição 0-0 em ~492 nm (2,52 eV), a primeira réplica de fônon 0-1 em ~518 nm (2,39 eV) e uma segunda réplica 0-2 fônon em ~558 nm (2,22 eV). Também é possível notar que não houve deslocamento na posição das bandas nos espectros dos filmes, com a introdução dos EPs. Diferente das blends com o MEH-PPV cuja transição 0-1 fônon é menos intensa, nas blends com o BEHP-PPV temos o acoplamento elétron-fônon bem mais intenso, como mostrado na tabela 8. Para algumas amostras, a banda 0-1 é bem mais intensa que a banda da transição 0-0; indicando uma variação do acoplamento elétron-fônon, em função da concentração de sal.

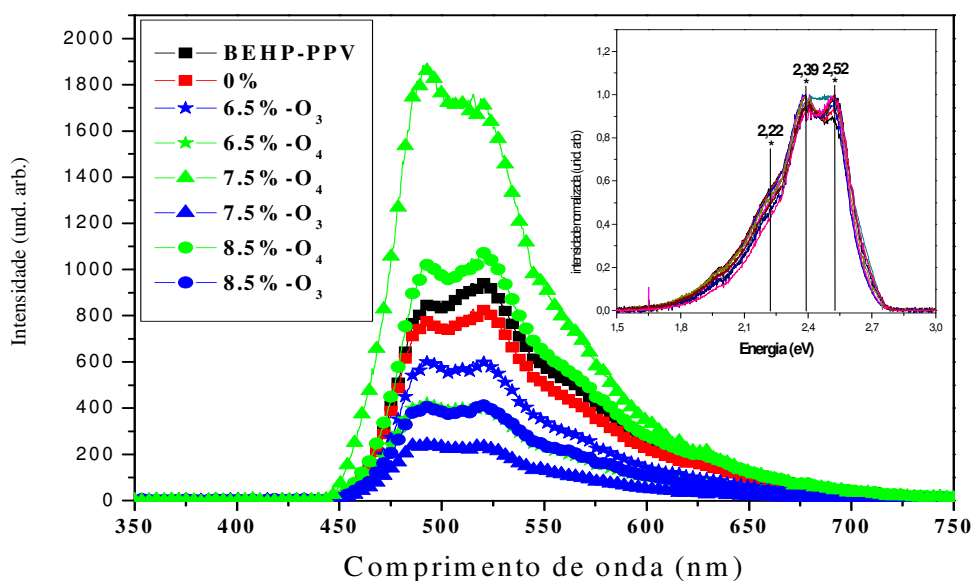


Figura 46: Espectros de PL das blendas com o BEHP-PPV na forma de filme: em verde temos as blendas com o sal perclorato e em azul temos a blenda com o sal triflato.

Uma característica interessante pode ser atenta na figura 47, quando comparamos os espectros do filme com os da solução, é o efeito de solvatocromismo; ou seja, um deslocamento do espectro da PL, devido a introdução do EP no polímero conjugado.

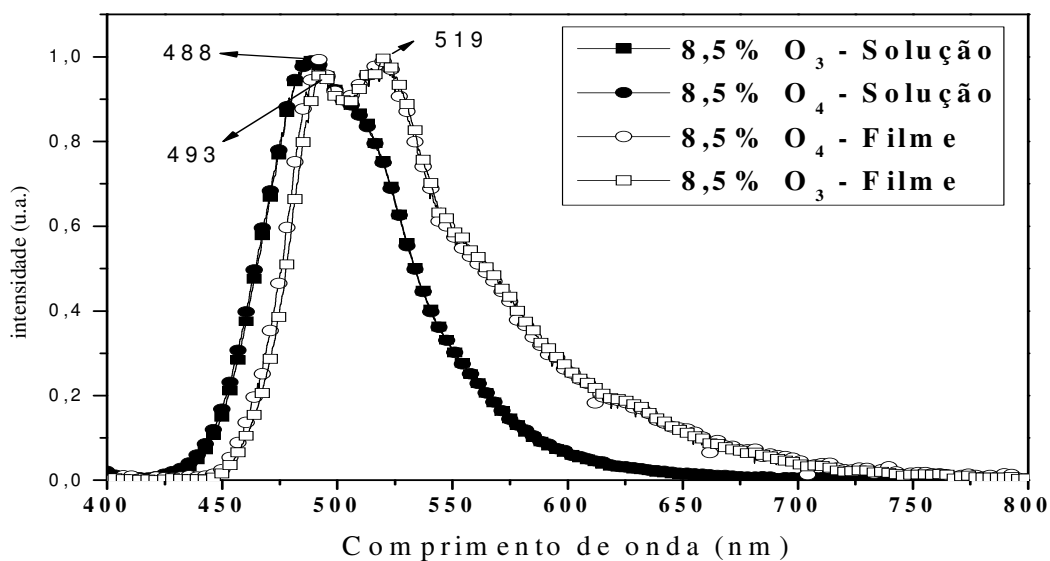


Figura 47: Comparação entre os espectros da PL em solução (cheio) e filme (vazio), para as blendas com 8,5% de sal: $-O_3$ usamos círculos e $-O_4$ usamos quadrados.

Afim de entender melhor essas variações do acoplamento elétron-fônon e a mudança no comprimento de conjugação da cadeia polimérica conjugada, se faz necessário o cálculo do Fator de Huang-Rhys (S) em função da concentração. Na figura 48 temos os ajustes para todas as blendas. Foram utilizadas quatro funções Gaussianas para determinar as energias de fônons; e com base nos seus espectros Raman, estes foram correlacionados.

Na tabela 8 temos os valores obtidos dos máximos dos espectros (EXP.) e os valores correspondentes aos das Gaussianas (TEÓRICO) para o Fator de Huang Rhys, com incerteza de $\pm 0,01$. Observamos que os valores encontrados do S, para os dois tipos de sal, estão bem próximos; de forma que não conseguimos observar a influências dos EPs na estrutura do BEHP-PPV.

Fator de Huang-Rhys		BEHP-PPV	0%	6,5%-O₄	7,5%-O₄	8,5%-O₄
	EXP.	1.1	1.05	0.94	0.94	1.0
	TEÓRICO	1.1	1.1	0.87	0.95	0.99
		BEHP-PPV	0%	6,5%-O₃	7,5%-O₃	8,5%-O₃
	EXP.	1.1	1.05	0.99	0.92	1.04
	TEÓRICO	1.1	1.1	1.04	0.94	1.05

Tabela 8: Cálculo dos valores experimentais e teórico do Fator de Huang-Rhys para todas as blendas.

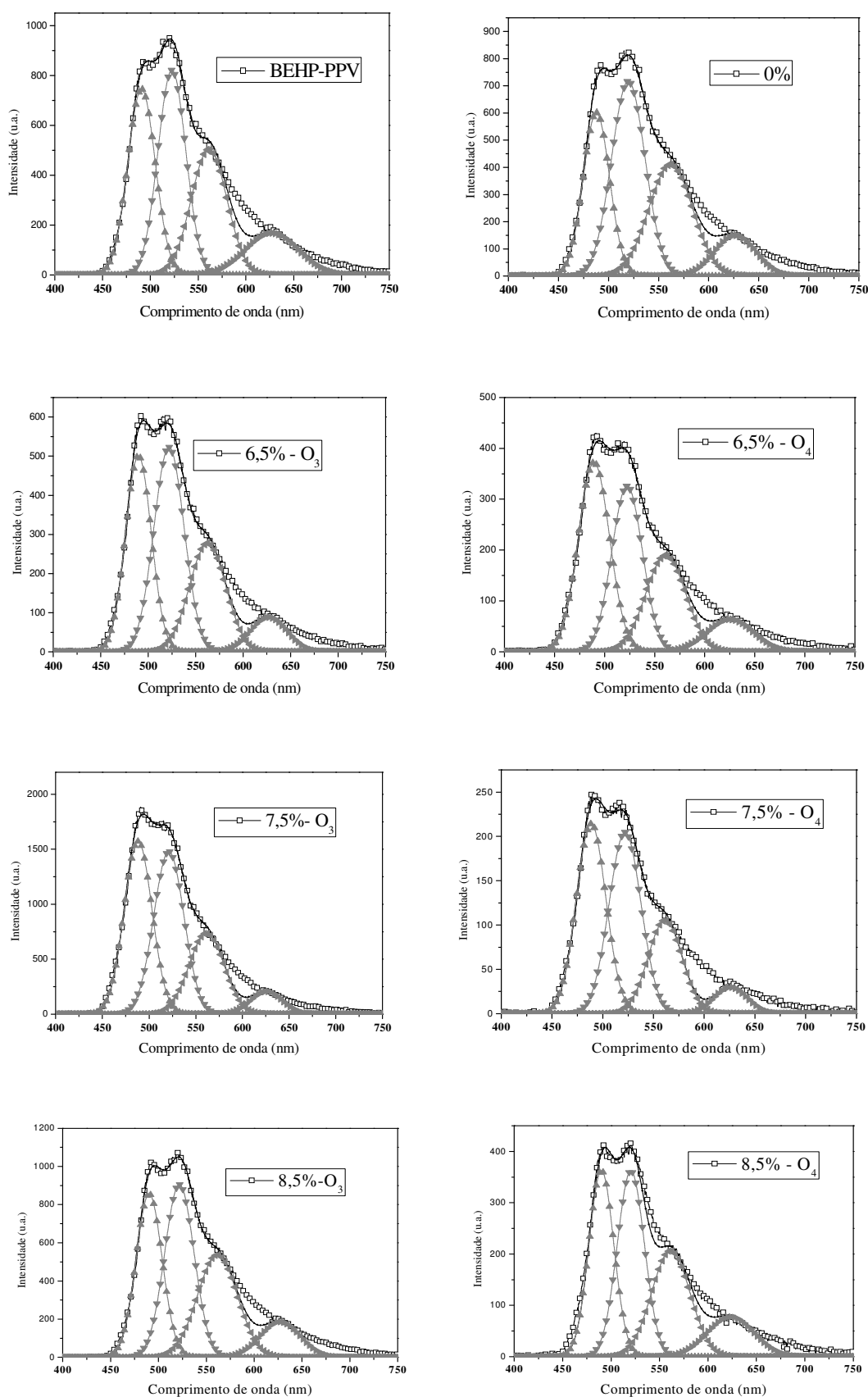


Figura 48: Ajuste dos espectros de PL das blendas em filme: a esquerda blendas com o sal perclorato a direita blendas com o sal triflato.

5.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Como vimos, anteriormente, nos espectros de AO e PL das blendas em solução, o solvente não influencia muito a forma de linha dos espectros. Entretanto nos espectros dos filmes variações são observadas, indicando um forte acoplamento elétron-fônon, já que o S varia; indicando variação no comprimento de conjugação da cadeia conjugada. Para complementarmos nossos estudos, espectros Raman para todas as blendas foram obtidos.

BEHP-PPV

Nas figuras 49 e 53 encontramos o espectro Raman do BEHP-PPV puro, que está em preto. A atribuição das frequências de grupos presentes no espectro está em acordo com a tabela 6, da seção correspondente ao MEH-PPV.

Blendas BEHP-PPV + EPs com o sal LiClO₄

A figura 49 apresenta os espectros Raman para o polímero puro e para as blendas poliméricas em função da concentração de sal Perclorato no EP.

Notamos que na região de 1500-1700 cm⁻¹ devido a vibrações do anel aromático do BEHP-PPV (ver tabela 6), os modos vibracionais são mais intensos. Para as blendas de 7,5% (verde) e 6,5% (rosa) de sal, observamos os modos do polímero em bloco mais intensos; entretanto não se foi observado modos do PE-b-POE nas amostras de 8,5% e de 0%. Isso pode ser atribuído ao fato de que as blendas possuem regiões de diferentes concentrações de materiais.

Para entender melhor a estrutura das blendas, analisaremos as regiões correspondentes às vibrações dos ânions pertencentes ao sal de lítio. Na seção anterior com o MEH-PPV, identificamos e analisamos os espectros Raman dos Eletrólitos Poliméricos aqui utilizados. Com a ajuda dos espectros dos EPs conseguimos identificar os modos vibracionais referentes ao íon Perclorato ClO₄⁻.

Na figura 50 observamos um modo mais intenso centrado em 929 cm⁻¹ referente ao modo totalmente simétrico do ânion. Os outros dois modos vibracionais do ânion foram encontrados centrados em torno de 622 cm⁻¹ e 456 cm⁻¹ que são modos não simétricos do sal perclorato.

Afim de entender as possíveis modificações no PC devido ao eletrólito, se faz necessário uma comparação entre o sal puro, os EPs e suas respectivas blendas poliméricas.

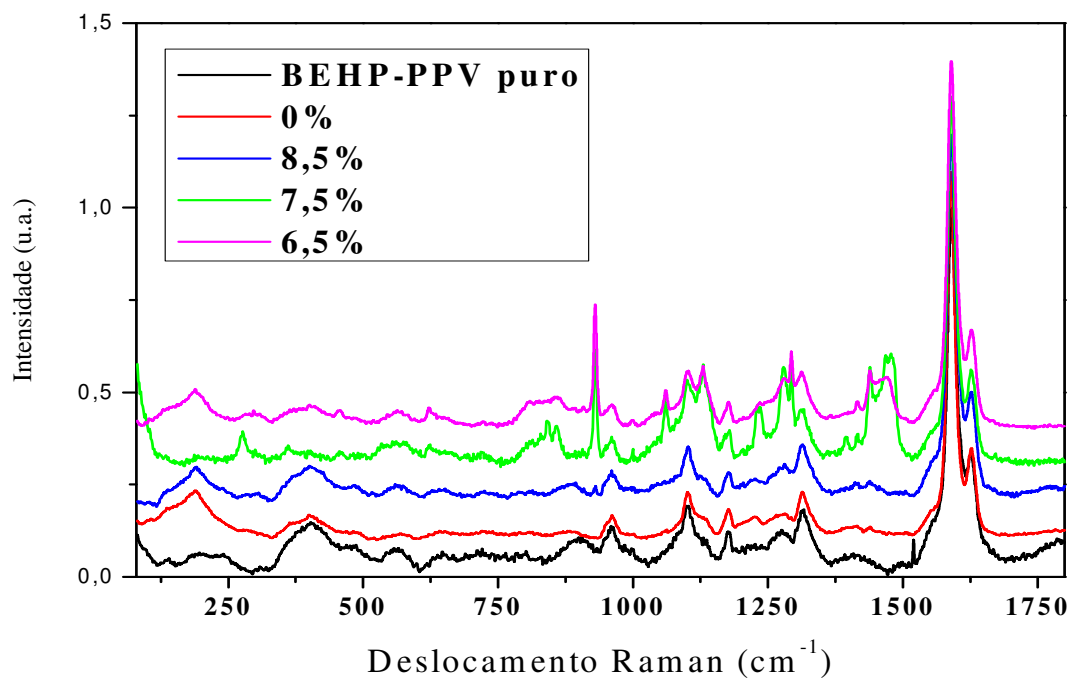


Figura 49: Espectros Raman das blendas BEHP-PPV com o sal perclorato de lítio.

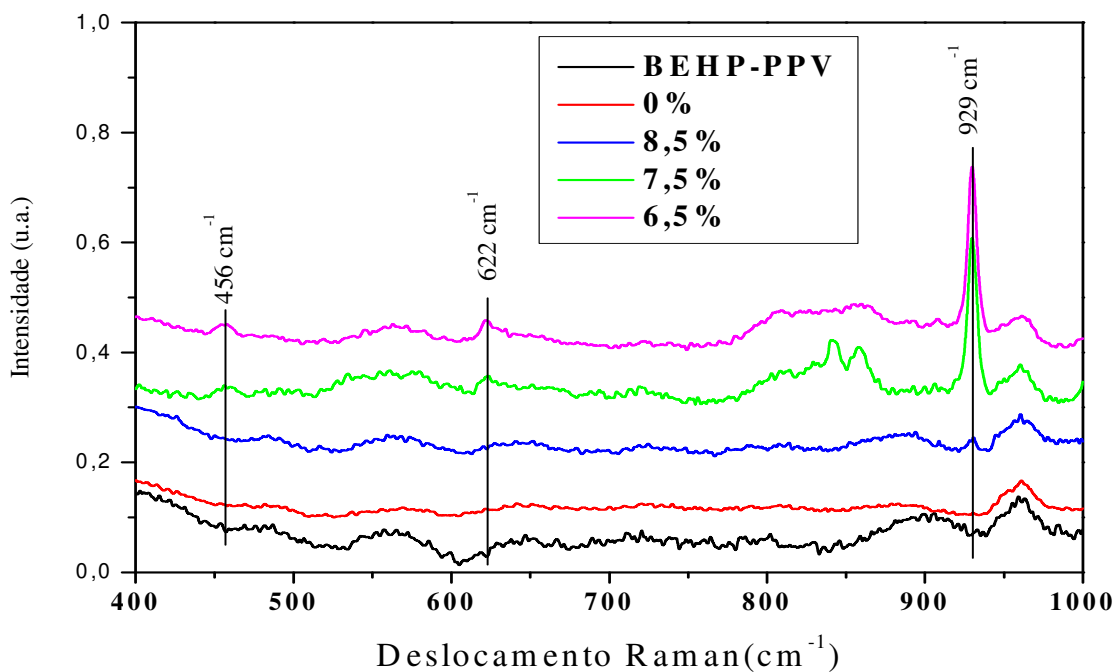


Figura 50: Espectros Raman das blendas de BEHP-PPV com o sal perclorato, na região de 400 a 1000 cm^{-1} .

Na figura 51 temos os espectros Raman das blendas com o sal perclorato de lítio (LiClO_4) na região de $320\text{--}750\text{ cm}^{-1}$. Primeiramente, analisando o pico do sal, temos um modo em $\sim 457\text{ cm}^{-1}$. Na amostra de 6,5% para o EP temos um pico em 456 cm^{-1} e na blenda um pico em 457 cm^{-1} ; na amostra de 7,5% temos o modo no EP em 458 cm^{-1} e na blenda temos um modo em 457 cm^{-1} . Já na blenda de 8,5% as bandas são bem largas, mas no EP temos o modo está em 456 cm^{-1} .

Também nessa região, analisamos o modo do sal em $\sim 622\text{ cm}^{-1}$ (figura 51) destacados por (*). Para o sal Perclorato de lítio puro temos a frequência em $\sim 628\text{ cm}^{-1}$. Novamente não foi identificado tal frequência para a blenda de 8,5 %, entretanto no EP temos a frequência dada em 621 cm^{-1} . Na amostra de 6,5% para o EP temos em 621 cm^{-1} e na blenda em 621 cm^{-1} ; na amostra de 7,5% temos o modo do EP em 621 cm^{-1} e na blenda temos um modo em 623 cm^{-1} .

De maneira geral, os dois modos vibracionais do sal Perclorato apresentados na figura 51, estão próximos tanto do EP quando das frequências das blendas, de forma que não houve uma grande variação na posição das Lorentzianas com a introdução do sal, para concentrações $\leq 8,5\%$.

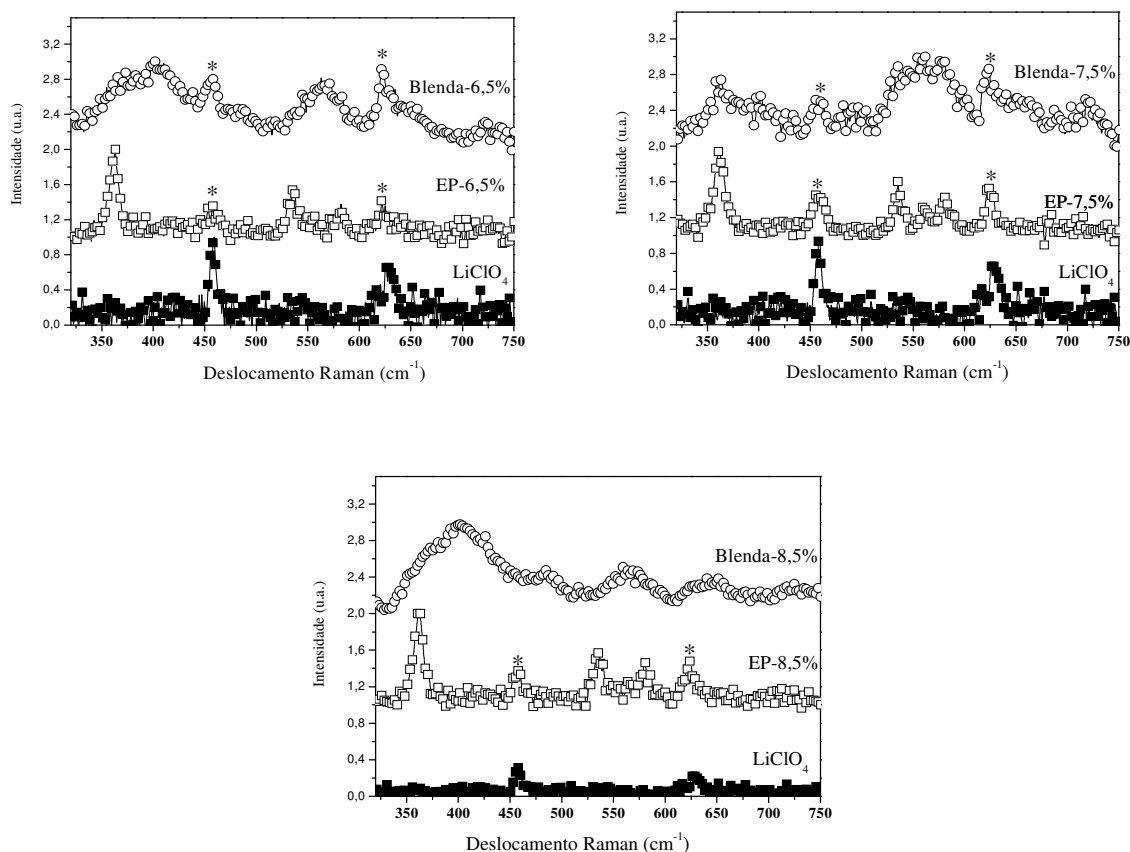


Figura 51: Espectros Raman na região de 320 cm^{-1} a 750 cm^{-1} : o sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blendas (círculos aberto).

Por fim, na figura 52 temos a região de 750 a 1000 cm^{-1} , onde observamos um modo de vibração mais intenso no espectro do sal Perclorato puro, centrado em $\sim 926 \text{ cm}^{-1}$. Esse modo vibracional é pertence ao grupo de simetria A_1 e totalmente simétrico. Por ser um modo simétrico e o mais intenso nos espectros Raman, este é usado para análise de "íons livres" nos sistemas poliméricos.

Na figura 52 temos os espectros Raman dos EPs e das blendas. Primeiramente, para a blenda com 6,5% de sal, temos um pico em $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ tanto para o EP, quanto para a blenda; para a amostra de 7,5%, no EP temos um pico em 931 cm^{-1} e na blenda em 929 cm^{-1} ; por fim a amostra de 8,5% temos no EP e na blenda uma frequência em 930 cm^{-1} . Podemos inferir desses resultados que tanto nos EPs quanto nas respectivas blendas, o sal Perclorato encontra-se dissociado; ou seja, em maior concentração de íons livres.

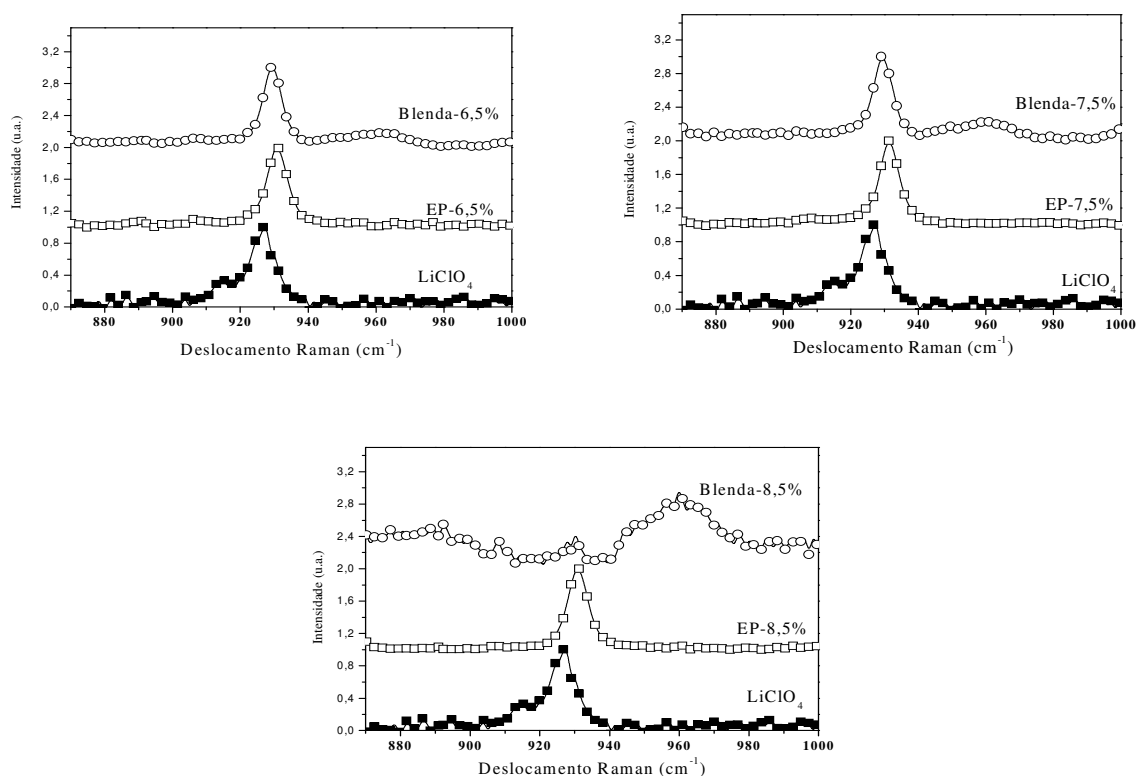


Figura 52: Espectros Raman na região de vibração A_1 do ânion perclorato: sal puro (quadrado fechado), EPs (quadrado aberto) e blendas (círculos abertos).

Blendas BEHP-PPV + EPs com o sal LiCF_3SO_3

Na figura 53 apresentamos os espectros das blendas com sal triflato e o polímero conjugado BEHP-PPV(em preto), para a região de 100 a 1800 cm^{-1} . As análises correspondem

as regiões de vibração dos grupos pertencentes ao ânion CF_3SO_3^- , como feito nas análises para as blendas com o MEH-PPV.

Nos espectros Raman das blendas, primeiramente, observamos que os modos relacionados aos grupamentos Fenil e Vinil do BEHP-PV, na região de 1500 a 1800 cm^{-1} são bem intensos. Como estamos interessados nos modos referentes ao sal dissociado, na figura 54 são mostradas as regiões de vibração dos grupamentos C-S, CF_3 e SO_3 , do ânion triflato.

Na figura 54 apresentamos a região abaixo de 500 cm^{-1} , correspondente ao grupamento C-S do ânion triflato. Com uma linha para destacar os modos, conseguimos observar dois modos em $\sim 309\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 346\text{ cm}^{-1}$ que é referente a ligação C-S. Uma segunda região entre 700 e 1050 cm^{-1} , observamos um modo em $\sim 756\text{ cm}^{-1}$ referente ao agrupamento CF_3 e um modo em $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ que está associado a vibração do grupo SO_3 . Afim de interpretar melhor os espectros Raman das blendas, se faz necessário uma comparação entre os modos do sal puro, os dos EPs e das blendas, nas diversas regiões de vibração do ânion triflato

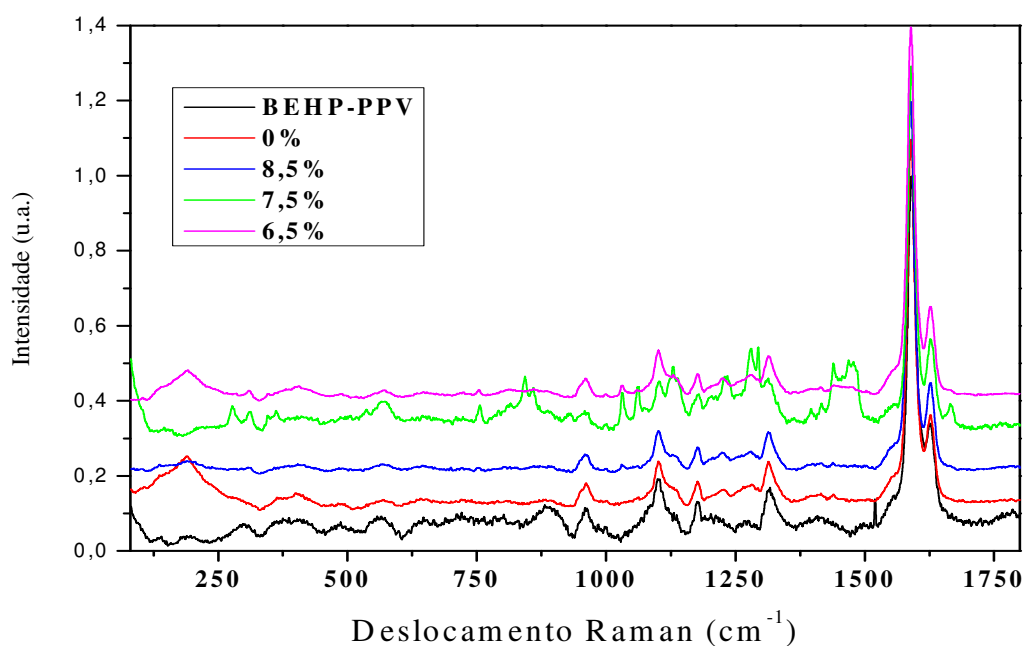


Figura 53: Espectros Raman do BEHP-PPV e blendas poliméricas com o sal triflato de lítio.

A figura 55 apresenta os espectros na região de 150 a 450 cm^{-1} . Observamos que para o sal puro temos o pico em 314 cm^{-1} e este foi desdobrado em dois picos para os EPs e blendas. Na concentração de sal de $6,5\%$ temos para o EP a posição de 311 cm^{-1} e 346 cm^{-1} , para a blenda temos as posições em 310 cm^{-1} e 347 cm^{-1} ; para a de $7,5\%$ no EP temos as posições 312

cm^{-1} e 348 cm^{-1} e para a blenda 312 cm^{-1} e 346 cm^{-1} ; por fim para a de 8,5% para o EP temos as posições em 312 cm^{-1} e 347 cm^{-1} , para a blenda identificamos apenas a posição de 313 cm^{-1} . Essa variação do primeiro pico para menores energias sugere que os íons estejam mais “livres”. Já o segundo pico foi deslocado para maior energia de vibração de forma que isso sugere variação no comprimento das ligações C-S do ânion. Também notamos que, comparando os deslocamentos Raman dos EPs com as blendas, não há uma grande diferença, sugerindo separação de fase.

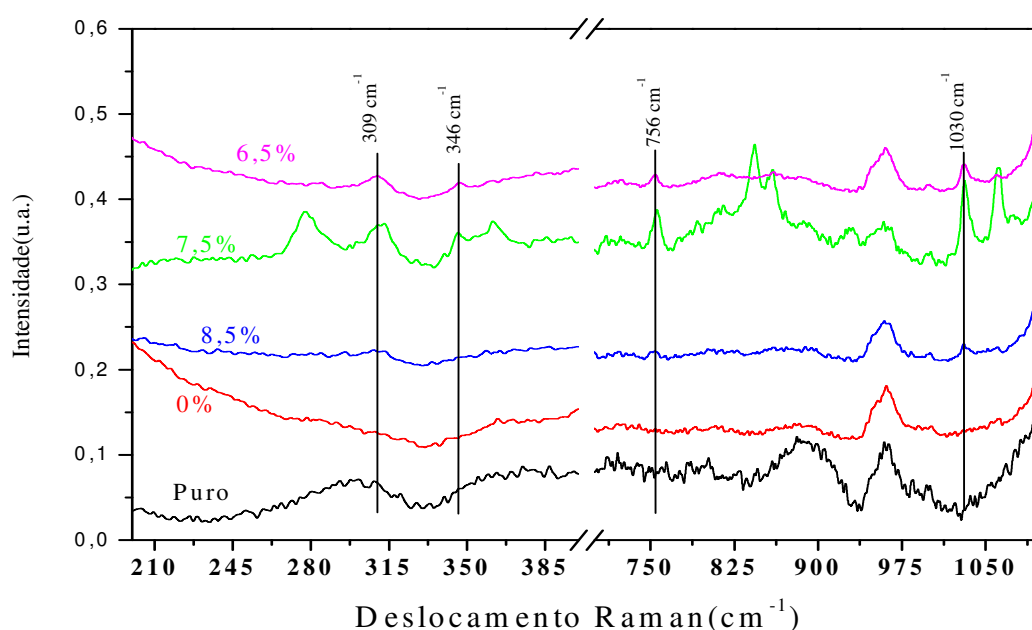


Figura 54: Espectros Raman das blendas poliméricas nas regiões referente as frequências de vibração do ânion triflato de lítio

Na figura 56 temos a segunda região de análise do sal triflato, que varia de 725 cm^{-1} a 920 cm^{-1} , correspondente as vibrações do grupo CF_3 . Para o sal puro temos a posição em 768 cm^{-1} . Novamente fizemos a comparação do pico do sal puro, com os EPs e as blendas. Na concentração de 6,5% temos a posição de 755 cm^{-1} para o EP e para a blenda em 753 cm^{-1} ; na amostra de 7,5% temos a posição de 757 cm^{-1} para o EP e para a blenda temos a posição de 755 cm^{-1} . Não foram obtidos sinais do sal na blenda para a amostra de 8,5%. Essa variação nos modos das ligações do CF_3 , devido ao modo de vibração do carbono sendo influenciado pelos modos do flúor, todos os picos foram deslocados para menores frequências de vibração se

comparados com LiCF_3SO_3 puro. Isso é um bom indicativo para aplicação nos dispositivos do tipo LEC, pois indica a presença de íons livres nas blendas.

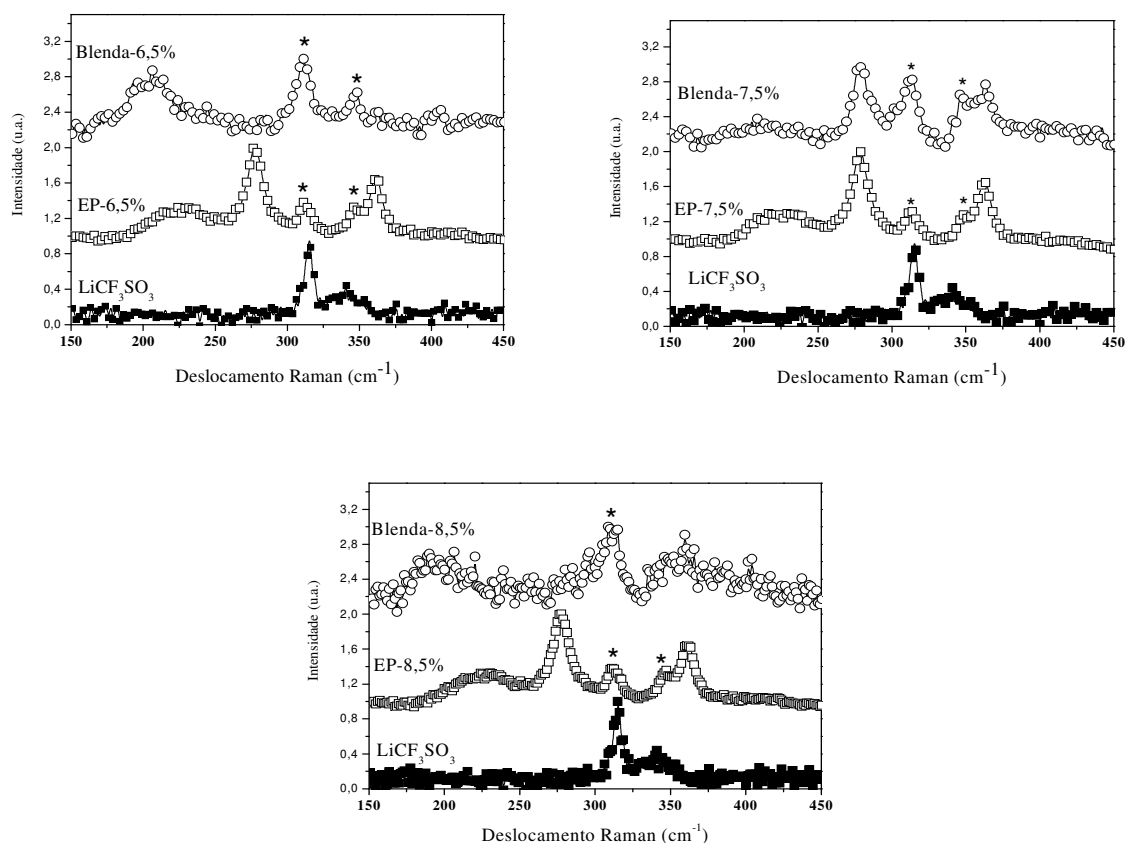


Figura 55: Espectros Raman na região de 150 cm^{-1} a 450 cm^{-1} ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculos abertos).

Por fim, temos uma última região que varia de 980 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} como visto na figura 57, correspondente a região de vibração do grupo SO_3 . Para o sal puro temos a posição do pico em 1060 cm^{-1} . Para a concentração de 6,5% temos para o EP e a blenda uma posição em $\sim 1031 \text{ cm}^{-1}$; na concentração de 7,5% temos no EP a posição em 1032 cm^{-1} e na blenda a posição em 1030 cm^{-1} ; e por últimos temos para 8,5% de sal, no EP posição em 1030 cm^{-1} e na blenda a posição em 1032 cm^{-1} . Conseguimos observar o deslocamento de 1060 cm^{-1} para 1030 cm^{-1} ; sugerindo assim que os íons estão dissociados nas matrizes poliméricas. Ao se comparar as frequências de vibração dos EPs com as das blendas não há muita diferença na posição do pico principal.

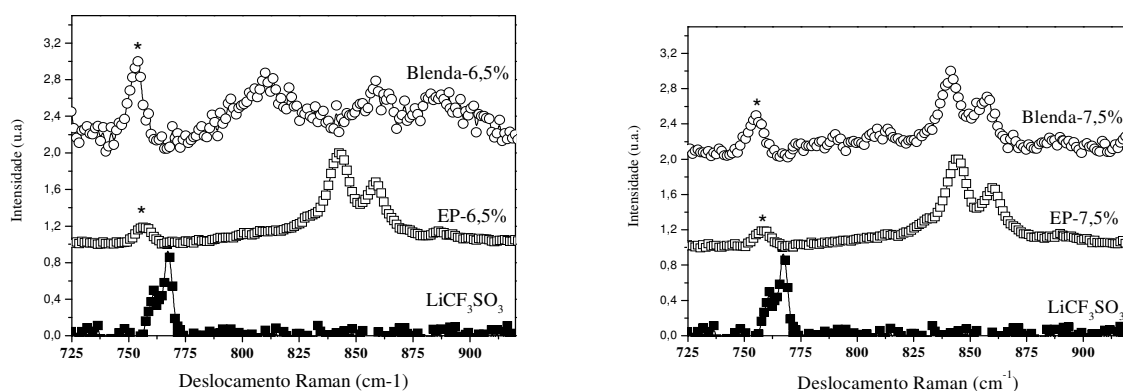


Figura 56: Espectros Raman na região de 725 cm^{-1} a 920 cm^{-1} referente a vibração do grupo CF_3 ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculo aberto).

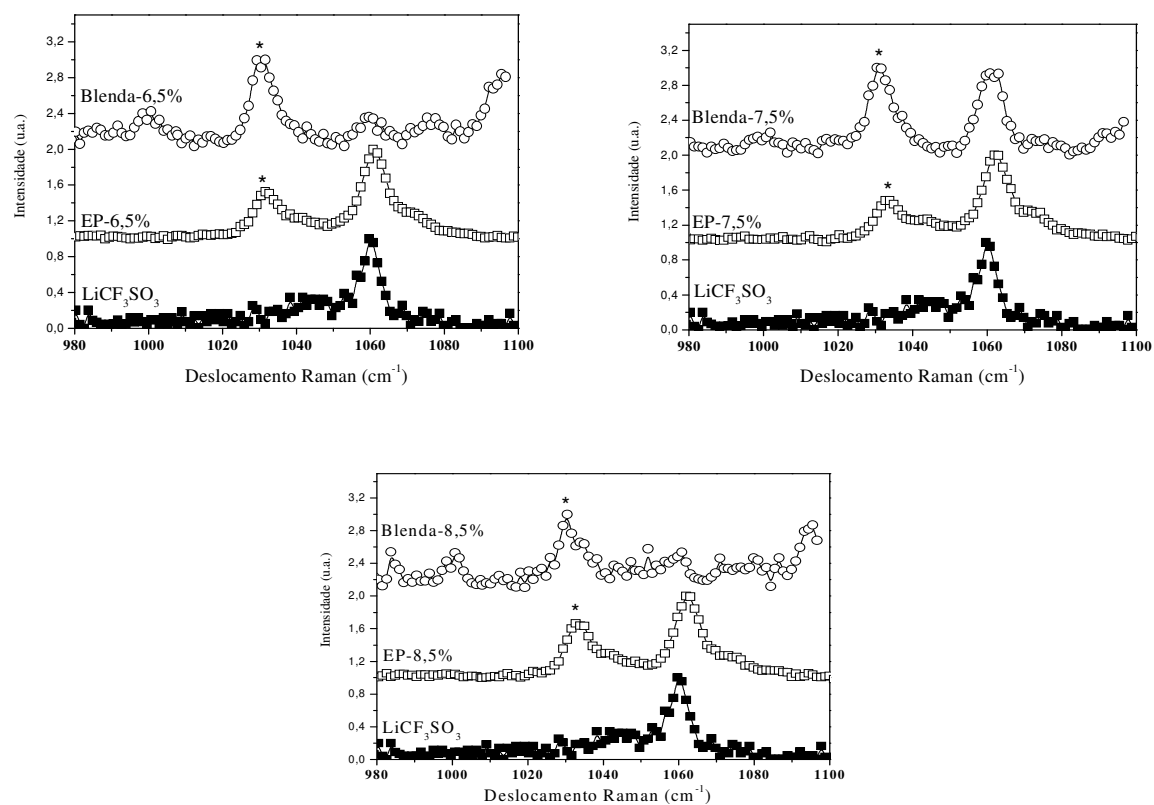


Figura 57: Espectros Raman região de 980 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} referente a vibração do grupo SO_3 ; do sal (quadrado fechado), EP (quadrado aberto) e blenda (círculos aberto).

Afim de compreender alguma modificação na região da ligação $\text{C}=\text{C}$ do BEHP-PPV, e assim correlacionar as energias eletrônicas (PL) e Vibracionais (Raman), se faz necessário ajustar os espectros Raman na região de 1500-1700 cm^{-1} ; tais espectros podem ser vistos nas figuras 58 e 59.

Inicialmente ajustamos o filme de BEHP-PPV puro, usando 4 Lorentzianas, centradas nas seguintes posições: 1548 cm^{-1} , 1588 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} . Mantendo fixas essas mesmas posições, ajustamos todas as blendas com os dois tipos de sais.

Na figura 58 temos os ajustes dos espectros Raman das blendas com o sal LiClO_4 . Note que para a blenda de 0% de sal, a Lorentziana centrada na posição de 1588 cm^{-1} tem a intensidade máxima, em relação as demais blendas. O mesmo comportamento foi observado com as blendas do MEH-PPV. Este comportamento é atribuído a modificação das características químicas do PC causado pelo grupo PE do polímero em bloco do eletrólito. Ou seja, há interação entre o polímero em bloco e o PC através das ligações C-C do anel aromático (fenil) e as ligações C-C do segmento polietileno. Essa interação gera modificação do anel aromático na sua ligação C-C, provocando um deslocamento dos orbitais HOMO-LUMO do polímero conjugado. Note que com o aumento da concentração de sal a Lorentziana que está em 1595 cm^{-1} aumenta de intensidade e a Lorentziana em 1588 cm^{-1} diminui de intensidade. Tal fenômeno é observado para as blendas com o sal LiCF_3SO_3 da figura 59.

Na tabela 9 temos os valores das energias relativas às Gaussianas e Lorentzianas utilizadas nos ajustes da PL e do Raman, respectivamente. Note que a energia da PL que está mais próxima do Raman é a de 1,97 eV que está associada a transição 0-3 fônon na PL.

PL	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	λ (nm)	E (eV)
	2036	491	2,52
	1912	523	2,37
	1779	562	2,20
	1592	628	1,97
Raman	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	λ (nm)	E (eV)
	1548	645	1,92
	1588	629	1,97
	1595	626	1,98
	1627	614	2,02

Tabela 9: Comparação das energias eletrônicas e vibrônicas das blendas com o BEHP-PPV.

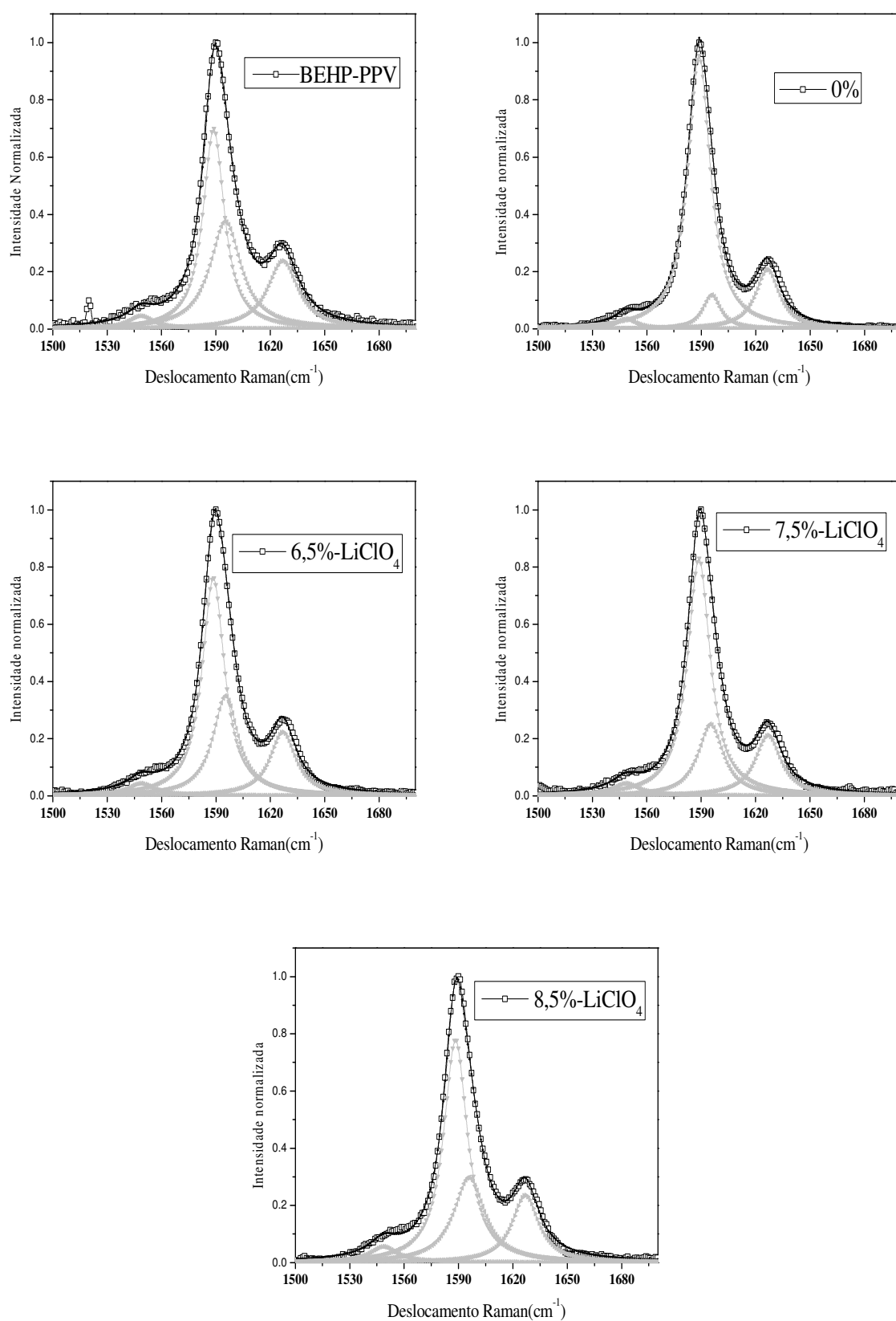


Figura 58: Ajustes dos Espectros Raman das blendas com o BEHP-PPV utilizando o sal LiClO₄, para a região de vibração da ligação C=C.

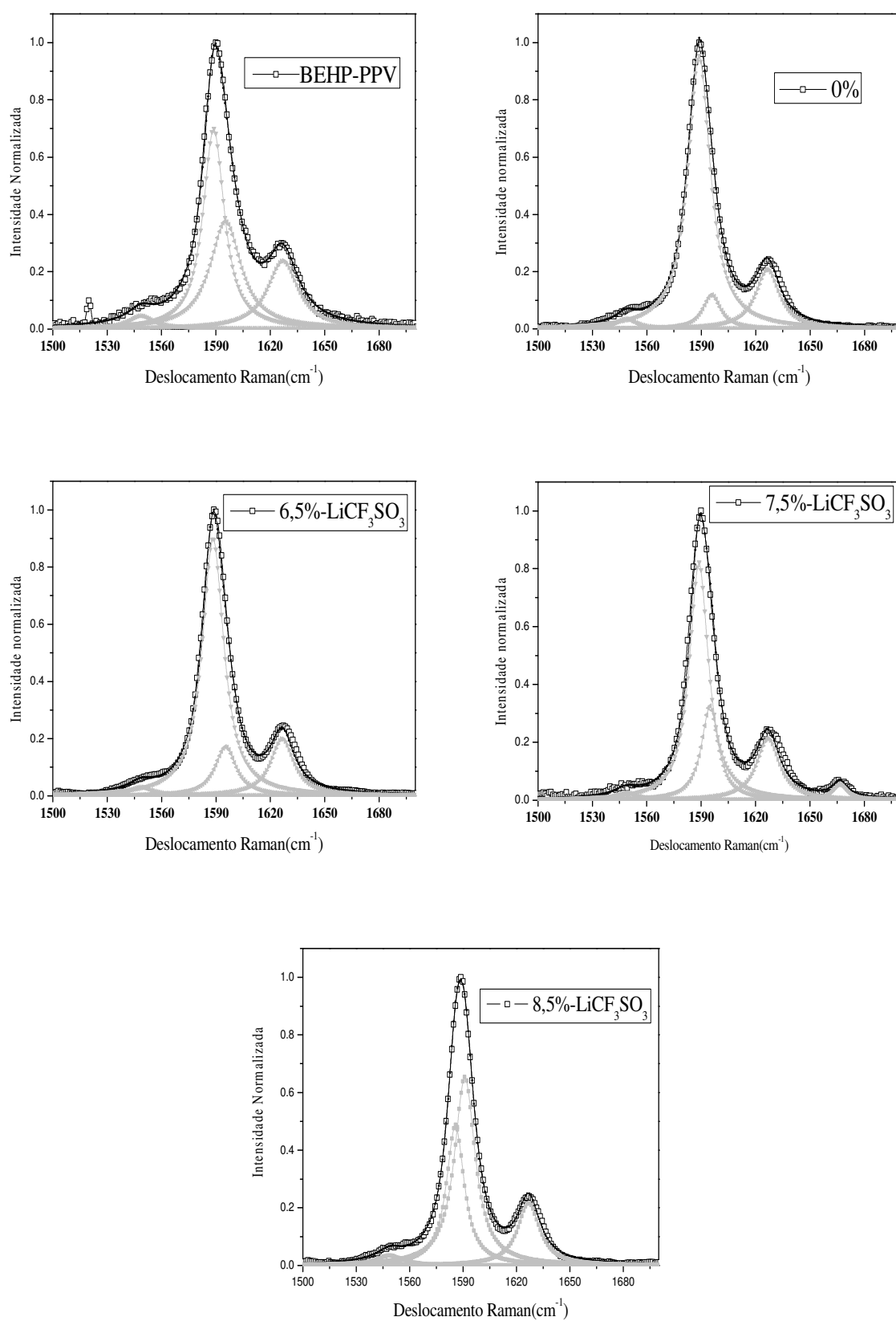


Figura 59: Ajustes dos Espectros Raman das blends com o BEHP-PPV utilizando o sal LiCF_3SO_3 , para a região de vibração da ligação C=C.

5.2.4. AFM

Nas medidas de AFM mostradas na figura 60 conseguimos ver a imagem de superfície do filme de BEHP-PPV a esquerda e a direita temos a imagem do filme da blenda com 0% (BEHP-PPV+POE-b-PE).

Na imagem do filme de BEHP-PPV puro vemos vários grãos indicando que a mistura de solventes THF:Acetonitrila dissociou parcialmente o PC. A imagem da blenda com 0% é bem diferente daquela do BEHP-PPV. Observamos que a superfície está mais homogênea; porém não está muito lisa (imagem 3D).

Com o acréscimo de sal, de LiCF_3SO_3 figura 61 - esquerda e de LiClO_4 figura 61 - direita, podemos ver que a superfície está bem rugosa. Essa análise qualitativa das imagens nos revela que o EP modifica fortemente as características do PC; no entanto, comparando-se as blendas com os diferentes sais não há mudanças.

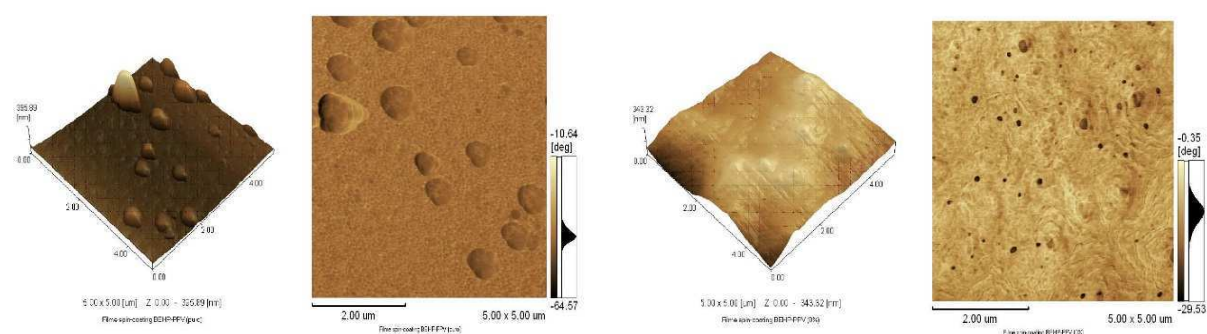


Figura 60: Medidas de AFM a esquerda o BEHP-PPV e a direita a blenda com 0%.

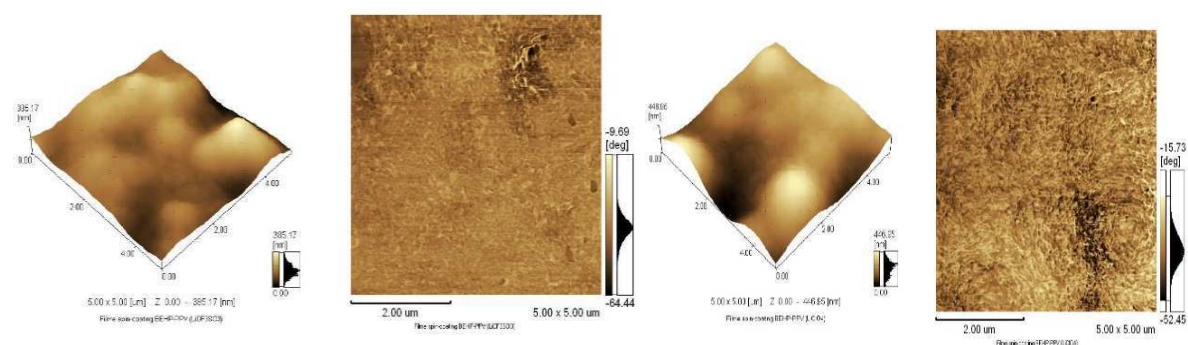


Figura 61: Imagens de AFM para as blendas poliméricas: esquerda blenda com o LiCF_3SO_3 e a direita LiClO_4 .

Para medidas das espessuras foi usado o método resumido no capítulo 2.7. Para uma blenda obtida usando velocidade de rotação de 500-1000 rpm no Spinner, observamos uma

espessura bem variada. Devido à falta de uniformidade da superfície esta variou em espessura de 230-310 nm, como pode ser vista na figura 62.

Na figura 63 temos a medida de AFM da blenda com velocidade de rotação em 1500-2000 rpm. Notemos que o filme está inclinado e isso é devido à alta velocidade de rotação, isso modifica as médias da espessura do filme. Com o auxílio do programa conseguimos estipular uma média da espessura da amostra que varia de 80-120 nm.

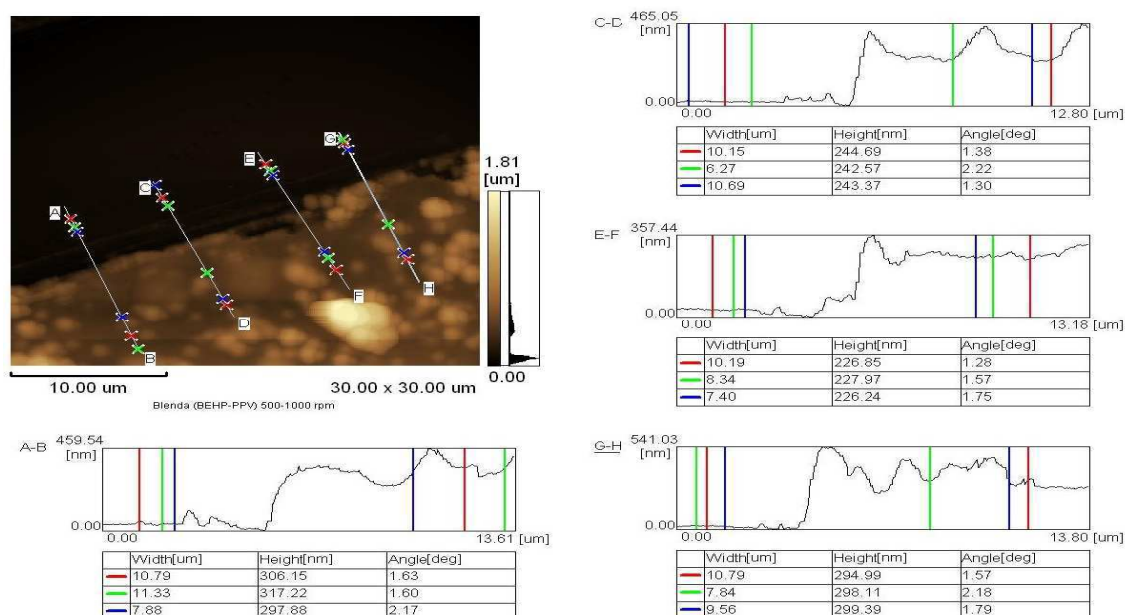


Figura 62: Medidas de espessura da blenda em rotação de 500-1000 rpm.

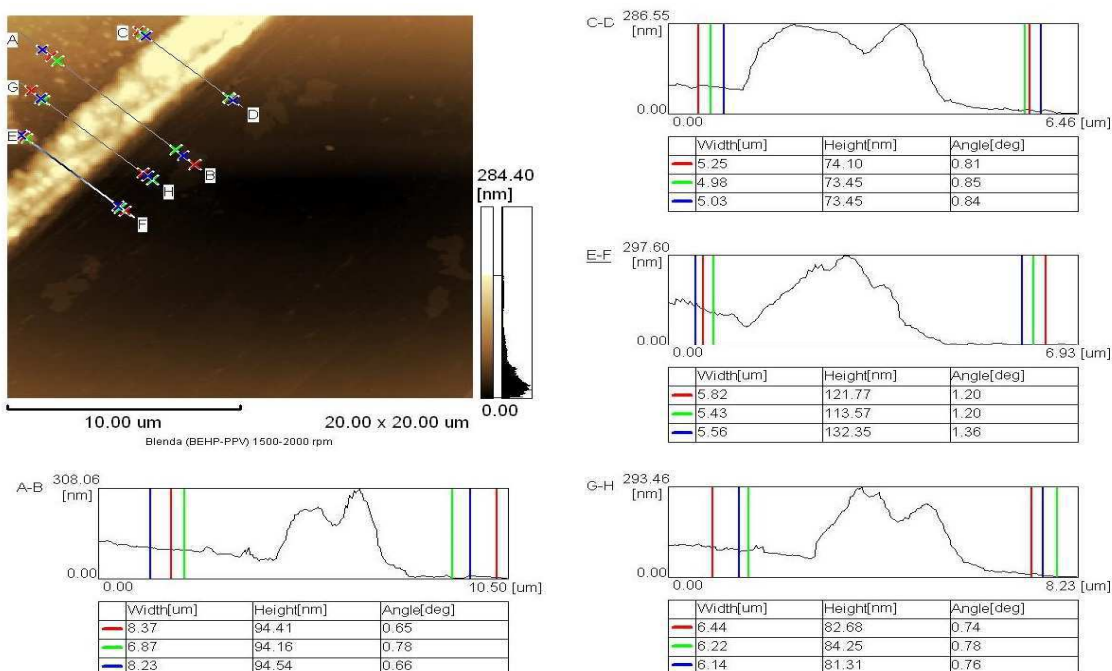


Figura 63: Medida de AFM da espessura da blenda com velocidade de rotação de 1500-2000 rpm.

5.3. MEDIDAS ELÉTRICAS

As propriedades de transporte em PC são bem diferentes dos EP, pois no primeiro, o processo é descrito por movimentos dos elétrons e, no segundo pelos movimentos dos íons e flexibilidade da cadeia polimérica [26,42]. Analisando-se as blendas sob campo elétrico podemos descrever as características de mobilidade de cargas.

Primeiramente analisamos as características elétricas do EP que possuem uma dependência da condutividade com a temperatura; isto é, com o aumento da temperatura há um aumento na condutividade até uma determinada faixa próxima do ambiente, que depende da quantidade de cargas livres solvatadas pelo polímero amorfo [43]. Quando o EP está em forma de filme e depositado sobre eletrodos, após um campo elétrico aplicado, podemos ter muitas complicações ao interpretarmos o resultado; pois a níveis microscópicos podemos ter efeitos como agregação e separações de fase.

Bem diferente das características elétricas dos EPs temos os PC, pois este possui propriedades semicondutoras e a sobreposições dos orbitais do carbono hibridizado dá origem a sua estrutura eletrônica (elétron- π é responsável por formar os estados HOMO-LUMO). Quando os PCs estão na forma de filme e entre eletrodos metálicos, temos o dispositivo PLED. Sobre as propriedades microscópicas do dispositivo, temos que obter estruturas bidimensionais bem definidas no qual o elétron- π possa se movimentar livremente, ou seja, não tendo torções no segmento principal da cadeia conjugada. Na presença de campo elétrico temos desdobramentos da banda dificultando a injeção de cargas dentro do HOMO e LUMO da molécula conjugada [31].

Aparentemente esses dois materiais não são compatíveis nessa blenda; mas no entanto Pei propôs uma LEC baseada nesses sistemas [9]. Acredita-se que tanto os elétrons quanto os íons disponíveis na blenda, participem do processo de injeção de cargas na LEC. Avaliando a blenda sugerida nesse trabalho temos agregações e separação de fase; isto sugere regiões na blenda com alta massa e baixa mobilidade, ou baixa massa e alta mobilidade, onde estes estados formam cluster ou domínios que facilitam ou interrompem o fluxo de carga, de modo que este estado pode espalhar elétrons resultando em uma diminuição da média de mobilidade de cargas [49,50]. Usualmente o EP é colocado para promover uma maior facilidade no processo de injeção de cargas dentro do HOMO-LUMO do PC.

Blendas com o BEHP-PPV

Após as medidas ópticas, vibracionais e de superfície das blendas medimos as curvas de corrente por tensão para a configuração do dispositivo ITO/BLENDA/Al (BLENDA= Polímero conjugado_{20%}/[(100-x)POE-b-PE + (x)Sal]_{80%}) que são apresentadas na figura 64. Nas blendas com o PC BEHP-PPV, notamos que em função da variação do sal obtivemos características variadas na tensão de operação das blendas; a amostra de 8,5% de LiClO₄ é a amostra que otimiza essa tensão de operação em ~2V; e na tensão de 6V obtivemos uma corrente de $\sim 7,5 \times 10^{-5}$ A. Já a amostra de 7,5%-O₄ tem uma tensão de operação ~4,5V e a de 6,5%-O₄ maior que 5V, de forma que o sistema de blendas que contém o sal perclorato de lítio possui corrente baixa para as amostras de 7,5%-O₄ e 6,5%-O₄ e da ordem de 10^{-6} A.

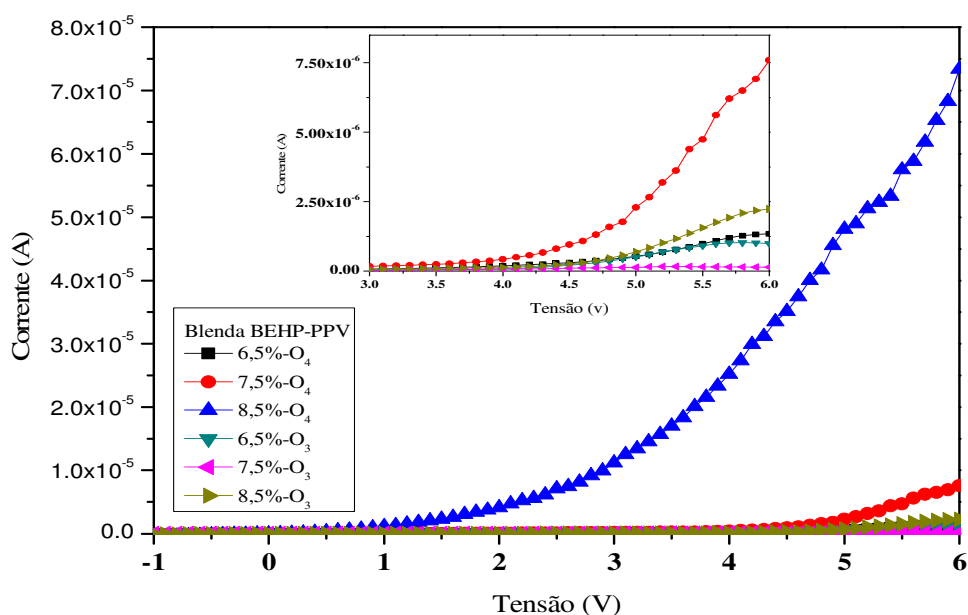


Figura 64: As curvas de I x V comparado o dispositivo que contém os sais triflato e perclorato de lítio com o polímero conjugado BEHP-PPV.

Curvas ampliadas para o sistema que contém o sal triflato de lítio pode visto no interior da figura 64. Notamos que em relação ao sal Perclorato temos um dispositivo com baixa corrente, longe da tensão de operação na amostra de 6,5%-O₃. As amostras que contém o PC puro e a blenda com 0% de sal não foi possível medir, devido a sua trabalhosa dificuldade experimental. No entanto, para maioria das amostras, obtivemos uma corrente muito baixa nas tensões aplicadas. Devido a isso podemos inferir processos que estejam acontecendo dentro da camada ativa, pois normalmente diodos emissores de luz (LED) têm que possuir corrente na

ordem de 10^{-4} A; ordem de grandeza essa que corresponde a região na qual os processos de recombinação irão ocorrer [45]. No entanto, não foi observada essa ordem de grandeza para todos os nossos sistemas; o que sugere que os modos dos íons livres podem estar sendo ativados com o campo elétrico aplicado, mas os modos do PC não.

Em LEC para ocorrer a emissão de luz temos basicamente que utilizar os íons livres do EP para oxidar e reduzir o PC; ou seja, as cargas livres devido ao EP caminham para os eletrodos metálicos, dando origem a regiões de dupla camada [26]. Sabemos que é a partir dessa região que se consegue eletroquimicamente excitar o PC, e é nesta região que se espera que esteja ocorrendo as medidas da figura 64; no entanto o processo de oxi-redox na molécula conjugada não está ocorrendo, de forma que temos essa corrente na ordem 10^{-5} A.

Blendas com o MEH-PPV

Já na figura 65 temos as medidas do dispositivo LEC que contém as blendas com o MEH-PPV. Analisando as amostras com o LiClO_4 notamos que temos em todas as amostras uma tensão de operação bem próxima $\sim 4,2\text{V}$; no entanto temos uma variação da corrente com o aumento da tensão de forma que em $8,5\%-\text{O}_4 > 7,5\%-\text{O}_4 > 6,5\%-\text{O}_4$, sugerindo que a corrente depende da quantidade de sal.

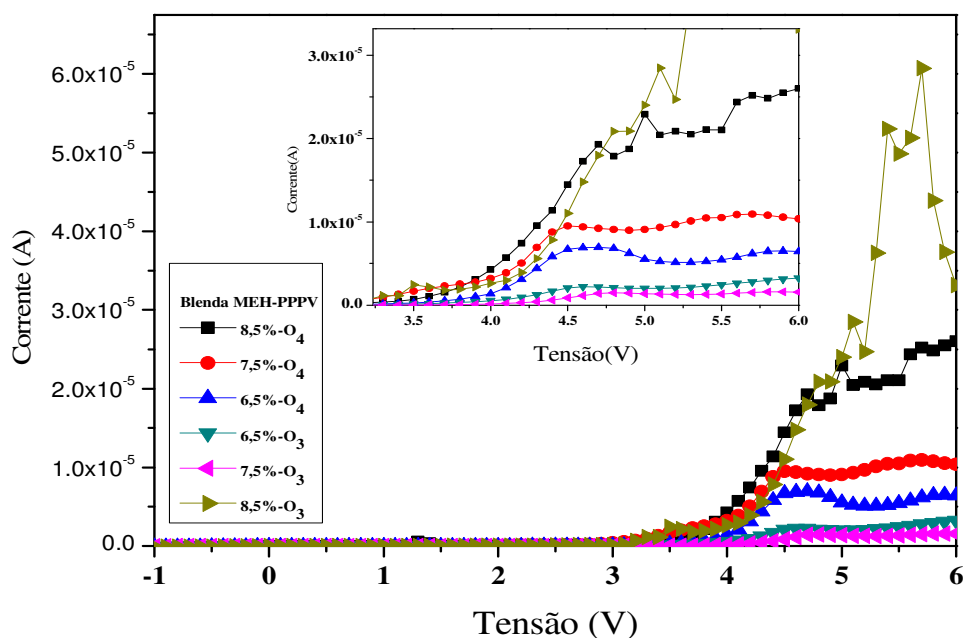


Figura 65: As curvas de I x V comparando o dispositivo que contém os sais Triflato e Perclorato de Lítio com o polímero conjugado MEH-PPV.

No interior da figura 65 conseguimos observar melhor o conjunto de blendas no qual possui o LiCF_3SO_3 . Primeiramente, com a tensão aplicada quase não observamos corrente para as amostras 7,5%- O_3 e 6,5%- O_3 ; e com a concentração de 8,5%- O_3 obtemos uma anomalia para uma tensão acima de 5V. No entanto todas as blendas (LiClO_4 e LiCF_3SO_3) possuem corrente na ordem de 10^{-5} A.

Afim de compreender melhor as características dos dispositivos LECs e também comparar as blendas, fizemos medidas nas amostras de 6,5%- O_3 e 6,5%- O_4 , na figura 66. A faixa de tensão aplicada foi de -5V a 16V. Inicialmente, temos a corrente negativa após aplicarmos uma voltagem negativa; com o aumento progressivo da tensão a corrente começa a crescer e depois decresce; não comportando como um diodo. Esse decréscimo é visto na literatura como uma resistência negativa; pois está relacionada com sítios de aprisionamento fazendo com que as cargas fiquem presas nas barreiras e diminua a sua transmissão [44,45].

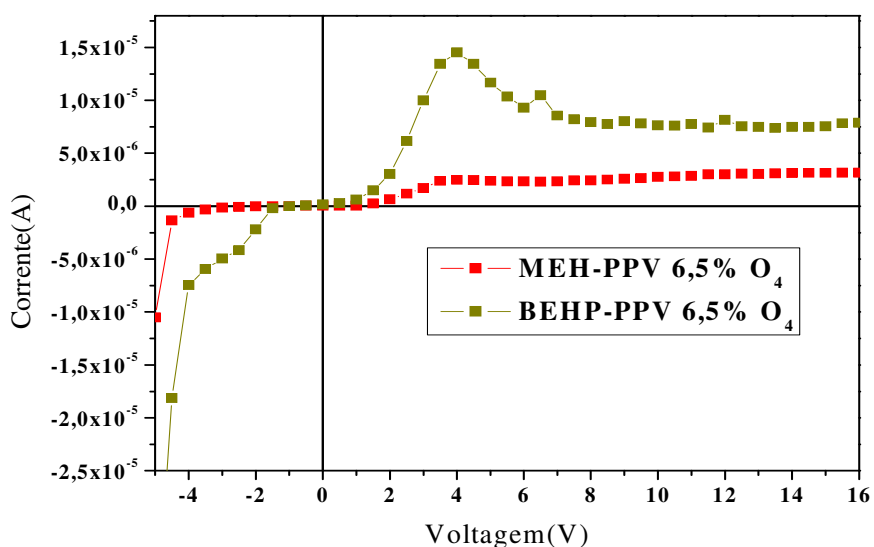


Figura 66: Comparação entre os dispositivos LEC e também efeito de resistência negativa é observado nas blendas poliméricas.

Conseguimos observar na figura 66 que, acima de 4V ambas as blendas possuem resistência negativa. Tal efeito ocorre nessas blendas por mais de um motivo: temos separações de fase, os domínios do EP podem se comportar como dispositivo de memória [46]; e *Bredás* [34] sugere que oligômeros de fenileno-vinileno juntamente com o polietileno (PE) modificam fortemente a molécula, de forma que provoque uma torção na molécula conjugada acarretando em um desdobramento do HOMO-LUMO e assim provocando o efeito de resistência negativa

na blenda. Notemos que na composição química do nosso EP temos uma pequena concentração de PE de forma que isso também explique a RN (resistência negativa) observado nas blendas.

CAPITULO 6 - CONCLUSÕES

Os PC e os EP dão origem a um dispositivo do tipo LEC, com características físicas e químicas bem diferentes. Tal dispositivo nos desperta muito interesse pois há muito a ser explorado, como mecanismo de transporte e condução.

Nas medidas de absorção óptica fizemos a comparação do filme com a solução e observamos o efeito de solvatocromismo nas blendas; para o sistema com o MEH-PPV na solução o pico principal está em ~495 nm já no filme em ~517 nm, ainda no sistema com MEH-PPV observamos que a escolha do sal triflato ou perclorato não modifica drasticamente as blendas. Nas medidas de absorção do sistema com BEHP-PPV podemos ver maiores modificações, primeiramente a blenda em solução tem um pico principal em 408 nm, já em filme temos uma grande variação de 420-443 nm para ambos os tipos de sais.

Nas medidas de PL também foram estudadas as blendas em solução e filme. Novamente se pode observar o efeito solvatocrômico. Para o sistema que contém o BEHP-PPV em solução temos o pico 0-0 em 488 nm e 0-1 em ~510 nm, mas no filme temos a transição 0-0 em 493 nm e a transição 0-1 temos 519 nm e um terceiro pico que está em ~558 nm. Para a blenda com o BEHP-PPV, se comparamos os sais não variou suas posições, mas as intensidades sim, e o perfil de linha é muito alterado do filme para a solução. O Fator de Huang Rhys foi calculado e foi obtido uma razão próxima de 1, que nos indica que temos um forte acoplamento elétron-fônon; onde os valores teóricos estão bem próximos dos experimentais. Já a blenda com MEH-PPV também sofre o efeito de solvatocromismo onde para a solução temos a transição 0-0 em 554 nm e a transição 0-1 fônon 591 nm, mas no filme temos as transições 0-0 e 0-1 em 596 nm e 635 nm respectivamente; somente a blenda de 0% tem sua transição 0-0 deslocada para 607 nm. Podemos concluir que os estados HOMO-LUMO estão sendo fortemente modificados devido ao PE que está na composição química do EP. Além do mais o Fator de Huang Rhys nos revela que a amostra 0% tem um maior acoplamento elétron-fônon, com um valor próximo de 0,8; as demais blendas que possuem o sal perclorato possuem um valor um pouco menor que os valores do Fator de HR para o sal triflato, também observou que os valores teóricos estão bem próximos dos experimentais.

A espectroscopia Raman nos dá informações das ligações químicas das blendas, portanto foi possível notar nas medidas Raman dos eletrólitos poliméricos para o sal LiCF_3SO_3 que

conseguimos dissociar os íons; porém, para o sal LiClO_4 , foi identificado que ele está hidratado, modificando assim os modos vibracionais, no qual era esperado em $\sim 940\text{ cm}^{-1}$, e obtivemos o modo em 926 cm^{-1} , em comparação com a literatura[14]. Na composição das blendas com o BEH-PPV pode-se notar os modos vibracionais do EP para ambos os sais, entretanto nas blendas com o MEH-PPV não é observado os modos dos sais em nenhuma blenda; sugerindo que as energias de vibração dos EPs não são visíveis em tal PC. Para ambas as blendas foram ajustados os espectros Raman na região de $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$; Para as blendas com o MEH-PPV a Lorentziana em 1588 cm^{-1} , que se deve ao modo simétrico do Fenil (C-C) se comporta de maneira similar em todas as blendas, diferentemente da blenda com 0% de sal, que é fortemente modificada. Isso sugere que o PE que está na composição química do EP modifica a estrutura fortemente da amostra de MEH-PPV com 0% de sal, o que também foi visto nas medidas de PL. Para as blendas com o BEHP-PPV também ajustamos os espectros Raman na região de $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, observamos que na amostra de 0%, a Lorentziana que possui maior intensidade está na posição de 1588 cm^{-1} , e com o acréscimo dos sais esta perde parte da sua intensidade para as Lorentziana de 1595 cm^{-1} , confirmando também as modificações que o PE provoca nas propriedades físicas e químicas dos PCs. Algumas dessas modificações podem ser vistos na PL.

As imagens de superfície feita por AFM nos revelou que temos vários grãos na superfície do filme do PC puro; possivelmente devido a agregação provocado pelo “fraco solvente” usado no PC. Nas blendas conseguimos inferir que o sal Perclorato de lítio é melhor dissociado se comparado com o sal triflato; ocorrência necessária para uma LEC. Para a produção de filmes finos foram utilizadas duas rotações que nos revela duas espessuras diferentes; para o BEHP-PPV a espessura de 230-300 nm e 80-120 nm, para rotação mais baixa e mais alta respectivamente; já no MEH-PPV obtivemos espessuras de 725 nm e 40-70 nm para rotações mais baixa e mais alta, respectivamente.

As medidas do dispositivo foram feitas em substrato de ITO com filmes finos de ~ 300 nm para as blendas de BEHP-PPV e ~ 700 nm para as blendas com MEH-PPV. Comparando-se essas espessuras notamos que o sistema com o filme mais fino é mais eficaz, de modo que a blenda que contém BEHP-PPV e o EP no qual contém 8,5% do sal LiClO_4 foi a amostra que otimizou as propriedades como transporte e mobilidade das blendas, apesar da baixa corrente. Com o aumento da tensão é possível observar efeitos de resistência negativa nas blendas. Tal efeito ainda é questionado pois não se sabe direito quem está gerando o aprisionamento das cargas; pois por um lado temos o PE que modifica as características HOMO-LUMO do PC, que é sugerida por *Bredás et al*[34] e por outro lado, temos o fato do sal (LiClO_4) estar hidratado;

pois esses hidrogênios provenientes da molécula de água também podem gerar efeitos de Resistência negativa.

As perspectivas futuras será utilizar novos solventes afim desagregar o PC; filmes finos com espessura de no máximo 300 nm se faz necessário, pois esperamos diminuir o efeito de RN; obter espectros de eletroluminescência e por fim variar os eletrodos pois é de grande interesse obter dispositivos de flexíveis.

Capítulo 7 – REFERÊNCIAS

- [1] RUBÉN D. COSTA, ENRIQUE ORTÍ, HENK J. BOLINK, *FILIPPO MONTI, GIANLUCA ACCORSI AND NICOLA ARMAROLI*; **Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Eletrochemical Cells** - *Angewandte Chemie* 2012.
- [2] DOE SSL Program, "R&D Plan", prepared by Bardsley Consulting, SB Consulting, SSLS, Inc., LED Lighting Advisors, and Navigant Consulting, Inc., May 2015.
- [3] NICK HOLONYAK, JR. AND S. F. BEVACQUA; **Coherent (visible) light emission from $\text{Ga}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)$ junctions** - *Applied Physics Letters*, december 1962.
- [4] R. H. FRIEND, R. W. GYMER, A. B. HOLMES, J. H. BURROUGHS, R. N. MARKS, C. TALIANI, D. D. C. BRADLEY, D. A. DOS SANTOS, J. L. BRÉDAS, M. LOGDLUND & W. R. SALANECK. **Electroluminescence in conjugated polymers**. *Nature*, VOL. 397, 14 January 1999.
- [5] Inovação tecnológica, disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=premio-nobel-fisica-led-azul#.WLA_rtLyvDd> Acesso em 23 de fevereiro de 2017.
- [6] HIDEKI SHIRAKAWA, EDWIN J. LOUIS, ALAN G. MACDIAMID AND ALAN J. HEEGER; **Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$** - *Journal of the Chemical Society* 1977.
- [7] E. PAIVA; **Estudos de blendas poliméricas com aplicações em células eletroquímicas emissoras de luz (LEC)**; Trabalho de conclusão de curso; UFU (2014).
- [8] Trends & Technologies for Future Lighting Solutions, disponível em: <<https://www.led-professional.com/resources-1/led-reports-roadmaps/eu-project-imola-starts-r-d-on-large-area-intelligent-oled-lighting>> Acesso em 23 de fevereiro de 2017.
- [9] QIBING PEI, GANG YU, CHI ZHANG, YANG YANG, ALAN J. HEEGER; **Polymer Light-Emitting electrochemical Cells** – *science vol. 269, August 1995*.

- [10] SEBASTIAN B. MEIER, DANIEL TORDERA, ANTONIO PERTEGÁS, CRISTINA ROLDÁN-CARMONA, ENRIQUE ORTÍ AND HENK J. BOLINK; **Light-Emitting electrochemical Cells: Recent progress and future prospects** – *materials today* vol. 17, June 2014.
- [11] Akcelrud, Leni; **Fundamentos da ciência dos polímeros** - Barueri, SP : Manole, 2007.
- [12] FERNANDEZ, Robson; **Polímeros condutores e suas principais aplicações na indústria eletrônica**/Robson Fernandez; Trabalho de Conclusão de Curso (Tcc) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, São Paulo, 2011.
- [13] GOUVEIA MATOS; CORDEIRO DE FARIAS "Isomeria em compostos orgânicos" - PUC, Rio de Janeiro 2014.
- [14] GUILHERME, L. A. et al. "Ionic Conductivity in Polyethylene-B-Poly(ethylene Oxide)/lithium Perchlorate Solid Polymer Electrolytes." *Electrochimica Acta* 53.4 (2007): 1503–1511.
- [15] D. N. D. P. Januário, "Preparação e caracterização de eletrólitos sólidos poliméricos baseados em ligas de polímeros." 2004.
- [16] MARCELO CASTANHEIRA DA SILVA; **Estudo teórico e experimental da forma de linha de absorção do poli(*p*-felineno vinileno)**. 2013 Tese (Doutorado) - Instituto de Física da UFU, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2013.
- [17] S. SON, A. DODABALAPUR, A. J. LOVINGER, M. E. GALVIN; **Luminescence Enhancement by the Introduction of Disorder into Poly(*p*-phenylene vinylene)** - *science* vol. 269, July 1995.
- [18] MARCO AURÉLIO TOLEDO DA SILVA; **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV preparados por "spin-coating" em diferentes velocidades de rotação**. Semina: Ciências Exatas e da Terra, Londrina, v. 29, n. 1, p. 15-38, jan./jun. 2008
- [19] MARLETTA, Alexandre. **Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz**. 2001. Tese (Doutorado em Física Básica) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- [20] LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy* 3^o edition. Center for Fluorescence Spectroscopy, University of Maryland of Medicine. Baltimore, USA, 2006.
- [21] Profa. Veni Andres Feli, espectrometria de absorção no ultravioleta. Disponível em <<http://slideplayer.com.br/slide/10399525/>>. Acessado em 24 de fevereiro de 2017.
- [22] GFROERER T.H., **Photoluminescence in Anaysis of Surfaces and Interfaces**, Encyclopedia of Analytical Chemistry 2000, pp. 9209-9231.

- [23] M. S. Dresselhaus; **SOLID STATE PHYSICS part II, Optical Properties of Solids**, 2001.
- [24] LEGER, JANELLE MAUREEN. **Electrochemical Doping and the Optical Properties of Light-Emitting Polymer Materials and Devices**. *Diss. university of california santa cruz*, 2005.
- [25] QINGJIANG SUN, YONGFANG LI, AND QIBING PEI; **Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells for High-Efficiency Low-Voltage Electroluminescent Devices –** *Journal of display technology* vol. 3, June 2007.
- [26] A. Sandström, H. F. Dam, F. C. Krebs, and L. Edman, “**Ambient fabrication of flexible and large-area organic light-emitting devices using slot-die coating**,” *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 1002, Aug. 2012.
- [27] GOZZI, GIOVANI; **Estudo das propriedades elétricas de célula eletroquímica emissora de luz de derivados de polifluoreno**. 2011.Tese (doutorado) – Programa de pós graduação em Física Aplicada – Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- [28] DEMELL,J. et al. **Ionic space-charge effects polymer light-emitting diodes**. *Physical Review B*, v.57, n.20, p. 12951 - 12963, 1998.
- [29] Marcelo Valadares de Magalhães Pereira; **Propriedades ópticas de blendas e bicamadas de polímeros semicondutores e aplicações em dispositivos emissores de luz**. Tese Belo Horizonte, Dezembro de 2008.
- [30] CURCINO DA SILVA, Silésia de Fátima." *Influência de parâmetros físicos no desempenho de PLEDs*." *Tese de Doutorado - Uberlândia* 2016.
- [31] SCHWARTZ, BENJAMIN J. “**Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions**.” *Annual review of physical chemistry* 54.1 (2003): 141–172.
- [32] G. Dufresne, J. Bouchard, M. Belletête, G. Durocher, and M. Leclerc, “**Thermochromic and Solvatochromic Conjugated Polymers by Design**,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 22, pp. 8252–8257, Oct. 2000.
- [33] Cossiello, R F, L Akcelrud, and T D Z Atvars. “**Solvent and Molecular Weight Effects on Fluorescence Emission of MEH-PPV**.” *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16.1 (2005): 74–86.
- [34] Y. KARZAZI, J. CORNIL, AND J. L. BRÉDAS, “**Theoretical investigation of the origin of negative differential resistance in substituted phenylene ethynylene oligomers**,” *Nanotechnology*, vol. 14, no. 2, p. 165, 2003.

- [35] YU, J.; HAYASHI, M.; LIN, S. H.; FANN, W. S.; LIANG, K. K.; HSU, J. H.; CHAO, C. I.; CHUANG, K. R.; CHEN, S. A. **Temperature effect on the electronic spectra of poly(p-phenylenevinylene)**. *Synthetic Metals*, Columbus, v. 82, n. 2, p. 159-166, 1996.
- [36] ARMOND, RAIGNA Augusta Da Silva Zadra. **“Estudo de Eletrólitos Poliméricos a Base de Poliéter Por Espectroscopia Raman, Análise Térmica E Condutividade Iônica.”** (1999).
- [37] M. S. Kim, D. H. Park, E. H. Cho, K. H. Kim, Q.-H. Park, H. Song, D.-C. Kim, J. Kim, and J. Joo, **“Complex Nanoparticle of Light-Emitting MEH-PPV with Au: Enhanced Luminescence,”** *ACS Nano*, vol. 3, no. 6, pp. 1329–1334, 2009.
- [38] S. Quillard, G. Louarn, J. P. Buisson, S. Lefrant, J. Masters, and A. G. MacDiarmid, **“Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline: the leucoemeraldine base,”** *Synth. Met.*, vol. 50, no. 1, pp. 525–530, 1992.
- [39] D. D. C. Bradley, **“Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties,”** *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 20, no. 11, p. 1389, 1987.
- [40] C. Castiglioni, M. Tommasini, and G. Zerbi, **“Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions,”** *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1824, pp. 2425–2459, Nov. 2004.
- [41] Oliveira, F.A.C.; Cury, L.A.; Righi, A.; Moreira, R.L.; Guimarães, P.S.S.; Matinaga, F.M.; Pimenta, M.A.; Nogueira, R.A.. **“Temperature effects on the vibronic spectra of BEH—PPV conjugated polymer films.”** *Journal of Chemical Physics*;11/8/2003, Vol. 119 Issue 18, p9777.
- [42] Hoofman, Romano J O M et al. **“Highly Mobile Electrons and Holes on Isolated Chains of the Semiconducting Polymer Poly(phenylene Vinylene).”** *Nature* 392.6671 (1998): 54 – 56.
- [43] Souza, Washinton da Silva. **Condução eletrônica e iônica em células eletroquímicas poliméricas emissoras de luz.** 2014. Tese (Doutorado em física aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [44] G. CHEN AND J. ZHAO, **“Observation of negative differential mobility and charge packet in polyethylene,”** *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 21, p. 212001, 2011.
- [45] SCALAR JUNIOR, Newtom La. **Tunelamento ressonante de impurezas doadoras em estruturas de dupla barreira.** 1994. Tese (Doutorado em física aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

[46] CURCINO DA SILVA, Silésia de Fátima." *Aplicações de novos materiais em transistores de efeito de campo ferroelétricos.*" *Dissertação de Mestrado - Uberlândia 2012.*