



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José do Rio Preto

Thalita Antoniassi Canassa

Estudo das propriedades elétricas e luminescentes de blendas  
poliméricas aplicadas em células eletroquímicas emissoras de luz

São José do Rio Preto  
2017

Thalita Antoniassi Canassa

Estudo das propriedades elétricas e luminescentes de blendas poliméricas aplicadas em células eletroquímicas emissoras de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto  
2017

Canassa, Thalita Antoniassi.

Estudo das propriedades elétricas e luminescentes de blendas poliméricas aplicadas em células eletroquímicas emissoras de luz / Thalita Antoniassi Canassa. -- São José do Rio Preto, 2017  
78 f. : il., tabs.

Orientador: Lucas Fugikawa Santos  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Eletroquímica. 2. Eletroluminescência. 3. Células eletroquímicas emissoras de luz. 4. Diodos emissores de luz. 5. Polímeros condutores. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. II. Título.

CDU – 541.13

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Thalita Antoniassi Canassa

Estudo das propriedades elétricas e luminescentes de blendas poliméricas aplicadas em células eletroquímicas emissoras de luz

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao Programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

#### Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos  
UNESP – São José do Rio Preto  
Orientador

Prof. Dr. Roberto Mendonça de Faria  
USP – São Carlos

Prof. Dr. Giovani Gozzi  
UNESP – Rio Claro

São José do Rio Preto  
18 de agosto de 2017

*...Não é sobre chegar ao topo do mundo  
E saber que venceu  
É sobre escalar e saber que o caminho te fortaleceu...  
(Ana Vilela)*

## Dedicatória

*Aos meus pais José Carlos e Solimar,  
ao meu irmão Bruno e  
ao meu namorado Cícero.*

## Agradecimentos

E para finalizar mais essa etapa, venho agradecer algumas pessoas que foram essenciais para que esse trabalho se concretizasse.

Agradeço ao professor Lucas pela oportunidade de trabalharmos juntos, pelos ensinamentos, e apoio para desenvolver esse trabalho.

Aos técnicos: Barbosinha, Bruno e Marcelino e a secretária Valéria por toda a ajuda e assistência.

A professora Fátima e ao professor Marcio e Marinônio por disponibilizarem os equipamentos para realização de medidas.

Aos meninos do Lab da Maldade: Reinan, João, Pamoinha, Guilhermino, Zezim, que se tornaram mais do que companheiros de Lab, e sim pessoas essenciais nos meus dias aqui em Rio Preto juntamente com os agregados do Lab da Maldade: Karol, Paulete, Acerola, Rapha, Huguinho, Nasa, Ingrid, Carol, Fernando, Monique, Taísa – por todos os roles insanos.

Ao pessoal do churrasco, do café, que tornaram esses momentos especiais e divertidos.

A todos os professores do Departamento de Física/IBILCE.

Aos amigos das antigas: Lenão, Daiane Cristina, Augusto, Japão, Érica - que mesmo a distância, estão sempre apoiando.

À minha família, que dá todo apoio e suporte em todas as fases da vida.

Ao meu namorado Cícero, por todo apoio, paciência e dedicação.

Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.





## RESUMO

Células eletroquímicas emissoras de luz (LECs) são dispositivos eletroluminescentes orgânicos que apresentam várias vantagens em relação aos tradicionais diodos emissores de luz poliméricos (PLEDs). Em geral, as LECs apresentam uma baixa tensão de operação, que é independente da função trabalho do eletrodo e uma maior eficiência devido à injeção de carga equilibrada dos eletrodos. A camada ativa de LEC geralmente compreende uma mistura de um polímero conjugado eletroluminescente e um eletrólito polimérico sólido, ocorrendo uma combinação de transporte iônico e eletrônico. Neste trabalho, estudamos as propriedades elétricas e ópticas do poli (3-hexiltiofeno), P3HT; poli (9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil), PFO; poli [2-metoxi-5-(3', 7'-dimetiloctiloxi) -1,4-fenilenovinileno], MDMO-PPV e poli (óxido de etileno), PEO, essas blendas foram utilizadas para aplicações em LEC poliméricas. O estudo baseou-se nos resultados das medidas de corrente e luminância vs. tensão ( $I \times V$  e  $L \times V$ ), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia na região do UV e do visível (UV-Vis) e espectroscopia de fluorescência de dispositivos produzidos em diferentes composições de blendas. As LECs foram produzidos em uma configuração do tipo sanduíche, usando filmes finos poliméricos com espessura variando entre 250 nm a 600 nm. O eletrólito polimérico da blenda compreende uma mistura de PEO com sal de trifluorometanossulfonato de lítio (triflato de lítio,  $CF_3SO_3Li$ ), cuja relação de concentração (sal: PEO) variou de 0 a 10% (w: w). Os resultados mostraram que o comportamento bipolar elétrico é conseguido aumentando a concentração de sal (acima de 5%), resultando em melhor desempenho do dispositivo. Os experimentos de absorção e de fluorescência revelaram mudanças nos espectros com a adição do eletrólito polimérico na blenda, acompanhada por uma mudança na estrutura vibrônica dos espectros de excitação de fluorescência. Além disso, a análise da espectroscopia FTIR mostrou que, ao aumentar o teor de sal na mistura, o espectro vibracional do

PEO é alterado, provavelmente devido à interação entre o sal e as ligações C-O do poliéter.

Palavras-chave: células eletroquímicas emissoras de luz, diodos emissores de luz poliméricos, propriedades ópticas.

## **ABSTRACT**

*Light emitting electrochemical cells (LECs) are organic electroluminescent devices which present several advantages over traditional polymer light-emitting diodes (PLEDs). In general, LECs presents a low operation voltage, which is independent on the electrode work function and a higher efficiency due to the balanced charges injection from the electrodes. The active layer of LECs usually comprises a blend of a conjugated electroluminescent polymer and a solid polymeric electrolyte. In this work, we studied the electrical and optical properties of poly(3-hexylthiophene), P3HT; poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl), PFO; poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MDMO-PPV, and poly(ethylene oxide), PEO, blends for polymeric LECs applications. The study was based on results from current and luminance vs. voltage ( $I \times V$  and  $L \times V$ ), FTIR, UV-Vis and Fluorescence spectroscopy measurements of devices produced at different blend compositions. The LECs were produced in a sandwich type configuration, by using polymeric thin films with thickness varying from 250 nm to 600 nm. The blend polymeric electrolyte comprises a PEO mixture with lithium trifluoromethanesulfonate salt (lithium triflate,  $CF_3SO_3Li$ ), which concentration ratio (salt:PEO) varied from null to 10% (w:w). The results showed that electric bipolar behavior is achieved by increasing the salt concentration (above 5%), resulting in improved device performance. The UV-vis absorption and fluorescence spectra revealed a noticeable red-shift in the energy bandgap with the addition of the polymeric electrolyte in the blend, accompanied by a change in the vibronic structure of the fluorescence excitation spectra. Moreover, FTIR spectroscopy analysis showed that, by increasing the salt content in the blend, the vibrational spectrum of PEO is changed, probably due to the interaction between the salt and the C-O bonds of the polyether.*

*Keywords: light emitting electrochemical cells. polymer light-emitting diodes. optical properties.*

# Sumário

---

## **CAPÍTULO – 1**

Introdução .....	1
1.1 <i>Dispositivos eletroluminescentes orgânicos</i> .....	1
1.1.1 PLEDs .....	2
1.1.2 PLECs .....	3
1.2 Sobre polímeros conjugados	

## **CAPÍTULO – 2**

Materiais e Métodos .....	7
2.1 <i>Materiais empregados</i> .....	7
2.2 <i>Preparação dos filmes finos e dispositivos</i> .....	9
2.2.1 <i>Preparo dos Substratos</i> .....	9
2.2.1.1 <i>Confecção das máscaras para as estruturas dos contatos</i> .....	9
2.2.1.2 <i>Preparo e corte dos substratos de vidro com ITO para os dispositivos</i> .....	10
2.2.1.3 <i>Limpeza dos substratos</i> .....	12
2.2.2 <i>Preparação das soluções dos polímeros</i> .....	13
2.2.3 <i>Deposição dos filmes finos</i> .....	14
2.2.4 <i>Evaporação dos eletrodos</i> .....	14
2.3 <i>Caracterização das amostras</i> .....	15
2.3.1 <i>Medidas de Perfilometria</i> .....	15
2.3.2 <i>Medidas Elétricas</i> .....	15
2.3.3 <i>Medidas Ópticas</i> .....	16

## **CAPÍTULO – 3**

Caracterização Óptica .....	18
3.1 <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i> ....	18
3.1.1 <i>Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho – PEO</i> .....	18
3.1.2 <i>Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho – P3HT</i> ....	20
3.1.3 <i>Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho – PFO</i> .....	22

3.1.4 <i>Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho – MDMO-PPV</i> .....	24
3.2 <i>Espectroscopia de Absorção no Uv-Vis</i> .....	25
3.2.1 <i>Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis – P3HT</i> .....	25
3.2.2 <i>Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis – PFO</i> .....	31
3.2.3 <i>Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis – MDMO-PPV</i> ....	33
3.3 <i>Espectroscopia de Fluorescência (Emissão e Excitação)</i> .....	35
3.3.1 <i>Análise dos Espectros de Fluorescência – P3HT</i> .....	35
3.3.2 <i>Análise dos Espectros de Fluorescência – PFO</i> .....	42
3.3.3 <i>Análise dos Espectros de Fluorescência – MDMO-PPV</i> .....	44
<b>CAPÍTULO – 4</b>	
Caracterização elétrica .....	46
4.1 <i>Caracterização inicial: Medidas de espessura</i> .....	46
4.1.1 <i>Perfilometria</i> .....	46
4.2 <i>Caracterização elétrica em regime D. C.</i> .....	49
4.3 <i>Caracterização elétrica em regime A. C.: Espectroscopia de Impedância e Capacitância</i> .....	56
<b>CAPÍTULO – 5</b>	
Conclusão .....	69
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	70

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema da estrutura sanduíche do PLED.....	2
<b>Figura 2:</b> Esquema do funcionamento de um PLED.....	3
<b>Figura 3:</b> Esquema do funcionamento de uma PLEC .....	4
<b>Figura 4:</b> Diagrama de energias do polímero. ....	6
<b>Figura 5:</b> Esquema ilustrativo da disposição dos elementos que constituem os dispositivos obtidos neste trabalho. ....	10
<b>Figura 6:</b> Desenho empregado para confecção das máscaras: (a) Máscara empregada para litografia do ITO; (b) Máscara empregada para deposição do contato metálico. ....	11
<b>Figura 7:</b> Processo de fabricação das máscaras de ITO.....	12
<b>Figura 8:</b> Lâmina com pó de Zinco na superfície mergulhados no HCl.....	13
<b>Figura 9:</b> Esquema de corte (linhas em vermelho) e padrão final obtendo-se 8 substratos com contatos de ITO para deposição dos filmes. ....	13
<b>Figura 10:</b> Equipamentos utilizados no procedimento de limpeza: (a) LimpSonic; (b) Unique-UltraCleaner 700; (c) Plasma Cleaner PDC-32G.....	14
<b>Figura 11:</b> Equipamentos utilizados no procedimento de deposição e secagem dos filmes finos – (a) Spinner-Laurell Technologies Corporation; (b) Placa aquecedora-ICA – C-MAG HP 4. ....	16
<b>Figura 12:</b> Equipamento utilizado para a evaporação dos contatos metálicos – HHV Ltd-Auto306 Lab Coater.....	16
<b>Figura 13:</b> Equipamento utilizado para o controle da atmosfera durante as medidas elétricas-Glovebox Workstation MBUnilab 1200/780. ....	17
<b>Figura 14:</b> Equipamentos utilizados para a realização das caracterizações elétricas. (a) SourceMeter Keithley 2612B; (b) Solartron 1260 (Impedance/Gain-Phase Analyzer).....	18
<b>Figura 15:</b> Equipamentos utilizados para as Medidas de (a) Absorção no Uv-Vis - espectrômetro da BioMate 3S (UV-Visible Spectrophotometer); (b) de Fluorescência - espectrômetro PC1 (Photon Counting Spectrofluorometer). ...	19
<b>Figura 16:</b> Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) PEO puro, (b) PEO:TriLi (1:1:0,10) e (c) substrato empregado para deposição dos filmes.....	21
<b>Figura 17:</b> Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) P3HT puro, (b) P3HT:PEO e (c), (d) P3HT:PEO:TriLi em diferentes concentrações.....	23
<b>Figura 18:</b> Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) PFO puro, (b) PFO:PEO e (c) PFO:PEO:TriLi. ....	25
<b>Figura 19:</b> Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) MDMO-PPV, (b) MDMO-PPV:PEO e (c) MDMO-PPV:PEO:TriLi.....	26
<b>Figura 20:</b> Espectros de Absorção dos filmes finos de P3HT Puro, P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi. ....	28
<b>Figura 21:</b> Deconvolução do espectro de absorção do P3HT Puro.....	29
<b>Figura 22:</b> Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO.....	31
<b>Figura 23:</b> Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05).....	32
<b>Figura 24:</b> Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10).....	33

<b>Figura 25:</b> Espectros de Absorção dos filmes finos de PFO Puro, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi. ....	35
<b>Figura 26:</b> Espectros de Absorção dos filmes finos de MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi. ....	37
<b>Figura 27:</b> Espectros de emissão e excitação do filme fino de P3HT Puro. ....	39
<b>Figura 28:</b> Deconvolução do espectro de excitação do filme fino de P3HT Puro. ....	40
<b>Figura 29:</b> Espectros de emissão e excitação do filme fino de P3HT:PEO. ....	41
<b>Figura 30:</b> Deconvolução do espectro de excitação do filme fino de P3HT:PEO. ....	42
<b>Figura 31:</b> Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de P3HT:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10. ....	43
<b>Figura 32:</b> Deconvolução dos espectros de excitação filmes finos de P3HT:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10. ....	44
<b>Figura 33:</b> Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de (a) PFO Puro e (b) PFO:PEO. ....	46
<b>Figura 34:</b> Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de PFO:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10. ....	47
<b>Figura 35:</b> Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de (a) MDMO-PPV Puro (b) MDMO-PPV:PEO e (c) MDMO-PPV:PEO (1:1:0,10). ....	48
<b>Figura 36:</b> Esquema para medida de espessura do filme fino de P3HT Puro. ....	51
<b>Figura 37:</b> Curvas I x V obtidas da amostra F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, com espessura do filme de 250 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	53
<b>Figura 38:</b> Curvas I x V obtidas da amostra C1 – ITO/P3HT:PEO (1:1)/Al, com espessura do filme de 600 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	54
<b>Figura 39:</b> Curvas obtidas da amostra F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), com espessura do filme de 600 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	55
<b>Figura 40:</b> Curvas obtidas da amostra M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10), com espessura do filme de 450 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	56
<b>Figura 41:</b> Curvas IxV obtida da amostra G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, com espessura do filme de 500 nm e referentes à amostra F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), com espessura do filme de 800 nm. (a),(c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	57
<b>Figura 42:</b> Curvas referentes à amostra F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), com espessura do filme de 700 nm e à amostra P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10), com espessura do filme de 400 nm. (a),(c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	58
<b>Figura 43:</b> Curvas referentes à amostra F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, com espessura do filme de 300 nm; referentes à amostra F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al, com espessura do filme de 600 nm. (a), (c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log. ....	59

<b>Figura 44:</b> Curvas referentes à amostra C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al, com espessura do filme de 500 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.....	60
<b>Figura 45:</b> Curvas referentes à amostra F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, C1 – ITO/P3HT:PEO/Al (1:1), F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real x Frequência em escala log-log. Com VAC aplicada de 100 mV.....	61
<b>Figura 46:</b> Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, (b) C1 – ITO/P3HT:PEO/Al (1:1), (c) F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), (d) M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).....	63
<b>Figura 47:</b> Circuitos equivalentes dos dispositivos (a) ITO/P3HT Puro/Al e ITO/P3HT:PEO/Al; (b) ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05) e ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).....	63
<b>Figura 48:</b> Curvas referentes à amostra G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05) e P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real em escala log-log. Com VAC aplicada de 500 mV. ....	65
<b>Figura 49:</b> Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, (b) F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), (c) F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), (d) P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).....	67
<b>Figura 50:</b> Curvas referentes à amostra F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1) e C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real em escala log-log. Com VAC aplicada de 500 mV.....	69
<b>Figura 51:</b> Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, (b) F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1) e (c) C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).....	71



## INDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Descrição dos reagentes químicos empregados na preparação das amostras.....	9
<b>Tabela 2:</b> Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do PEO.....	22
<b>Tabela 3:</b> Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do P3HT.....	24
<b>Tabela 4:</b> Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do PFO.....	26
<b>Tabela 5:</b> Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do MDMO-PPV.....	27
<b>Tabela 6:</b> Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 20.....	28
<b>Tabela 7:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 21.....	30
<b>Tabela 8:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 22.....	31
<b>Tabela 9:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 23.....	32
<b>Tabela 10:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 24.....	34
<b>Tabela 11:</b> Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 25.....	35
<b>Tabela 12:</b> Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 26.....	37
<b>Tabela 13:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 28.....	40
<b>Tabela 14:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 30.....	42
<b>Tabela 15:</b> Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 32.....	45
<b>Tabela 16:</b> Dados de espessura das amostras obtidas a partir das análises de perfilometria.....	52
<b>Tabela 17:</b> Resultados obtidos para as constantes dielétricas.....	62
<b>Tabela 18:</b> Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.....	64
<b>Tabela 19:</b> Valores dos tempos de relaxação.....	65
<b>Tabela 20:</b> Resultados obtidos para as constantes dielétricas.....	66
<b>Tabela 21:</b> Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.....	68
<b>Tabela 22:</b> Valores dos tempos de relaxação.....	68
<b>Tabela 23:</b> Resultados obtidos para as constantes dielétricas.....	70
<b>Tabela 24:</b> Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.....	71
<b>Tabela 25:</b> Valores dos tempos de relaxação.....	72



# Capítulo 1 – Introdução

---

## 1.1 Dispositivos eletroluminescentes orgânicos

Dispositivos eletroluminescentes são dispositivos que emitem luz devido a passagem de corrente elétrica pelo material que o constitui. A esse fenômeno dá-se o nome de eletroluminescência. [1,2].

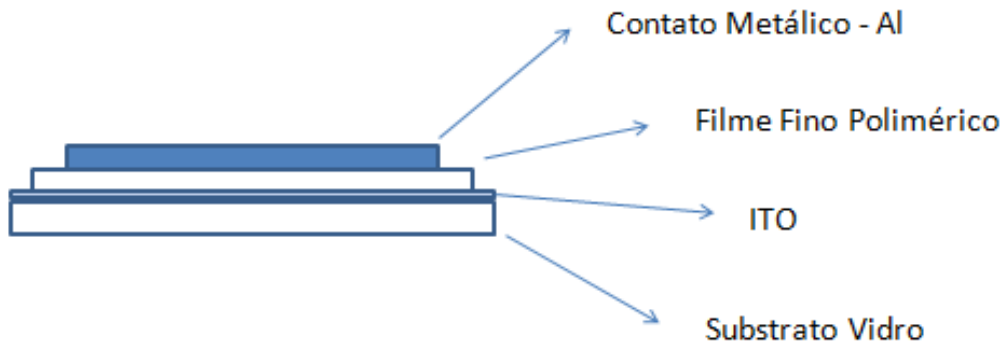
Os materiais utilizados nesses dispositivos passaram a ser estudados na década de 60, quando aplicaram um campo elétrico em cristais, mas por utilizar tensões muito altas e terem baixa eficiência, essa idéia foi descartada. Na década de 80, os estudos se voltaram aos materiais orgânicos utilizando-os como camada ativa, que apresentaram boa eficiência com tensões mais baixas. Dentre os materiais estudados, grande destaque foi dado aos polímeros conjugados, por apresentarem propriedades semicondutoras, i.e., sistemas de elétrons  $\pi$  deslocalizados ao longo da cadeia polimérica, o que permitiria o surgimento de bandas de energia distintas (banda de valência e banda de condução). [2,3]

Aos dispositivos que empregaram os polímeros conjugados como camadas ativas deram o nome de PLEDs (*Polymer Light-Emitting Diodes*). Destacando-se por apresentarem inúmeras vantagens, dentre as quais, variadas possibilidades de estruturas química disponíveis, de montagem, alta desempenho e menor custo de produção. [1]

O avanço das pesquisas e a necessidade de dispositivos mais eficientes, e/ou com propriedades/aplicações mais específicas, buscou-se aprimorar os dispositivos PLEDs, e em surgindo neste contexto os dispositivos PLECs (*Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells*). Nesses dispositivos, a camada ativa é composta por uma mistura de altas concentrações de íons livres, polímero conjugado e eletrólito sólido. [4]

### 1.1.1 PLEDs

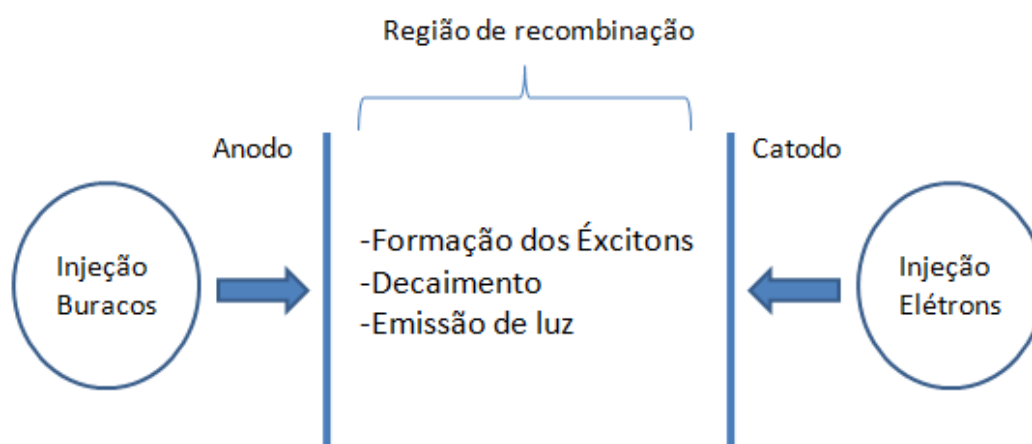
Os PLEDs (*Polymer Light-Emitting Diodes*) são dispositivos poliméricos emissores de luz, podem ser fabricados em diferentes tipos de estruturas, por exemplo, os mais utilizados nos trabalhos são a estrutura sanduíche e a planar. A estrutura mais simples e utilizada como objeto de estudo desse trabalho, foi a estrutura sanduíche. Nessa estrutura o dispositivo é fabricado em camadas. A camada ativa é composta por polímero orgânico conjugado e é sanduichada entre dois contatos condutores, sendo um deles transparente (ITO) e o outro metálico (Figura 1).



**Figura 1:** Esquema da estrutura sanduíche do PLED.

O funcionamento desse dispositivo pode ser entendido da seguinte maneira, ocorre a injeção de cargas positivas (buracos) através do anodo, e as cargas negativas (elétrons) através do catodo. O transporte dessas cargas no material ocorrerá nos orbitais HOMO (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (do inglês: *Lowest Occupied Molecular Orbital*). O orbital HOMO é o responsável pelo transporte de buracos (análogo a banda de valência), e o orbital LUMO é o responsável pelo transporte de elétrons (análogo a banda de condução). Quando esses buracos e elétrons se “encontram” na mesma região (zona de recombinação), dão origem a um estado ligado neutro, chamado de éxciton. [3]

Como os éxcitons são formados na camada emissora de luz, a energia proveniente deles pode ser transferida aos estados excitados de singlete e tripleto do material. O decaimento dos estados excitados do singlete ocorre rapidamente emitindo a luz. A cor emitida pelo material dependerá da diferença de energia entre esses estados e o estado fundamental do material eletroluminescente. (Figura 2). [3,4]



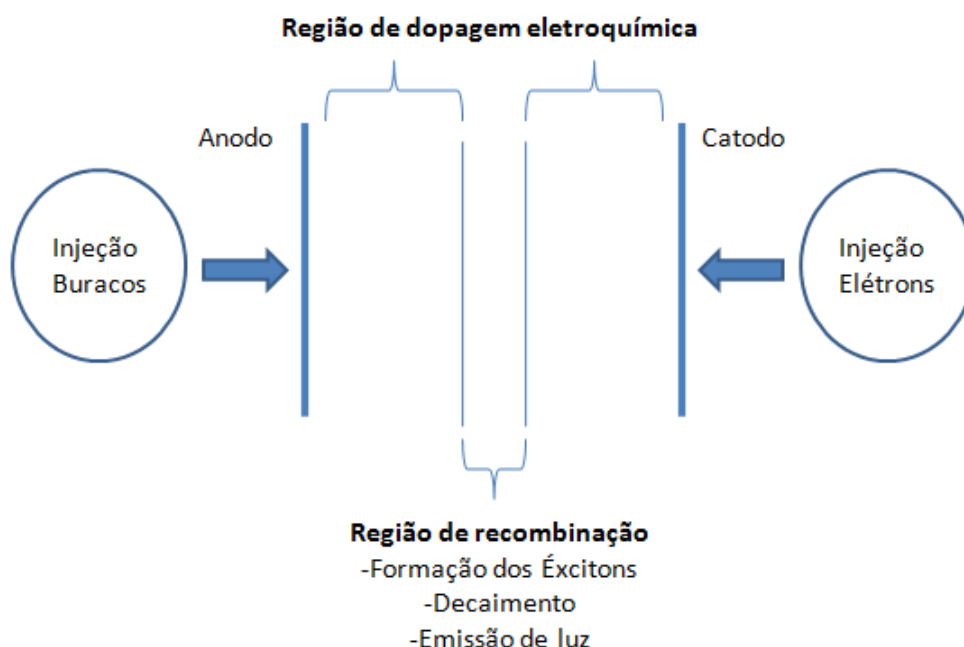
**Figura 2:** Esquema do funcionamento de um PLED

### 1.1.2 PLECs

As PLECs (Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells), assim como os PLEDs, também podem ser fabricadas em estrutura sanduíche. A camada ativa é composta por um polímero orgânico conjugado e um polieletrólito (polímero condutor iônico+sal), sendo sanduichada entre dois contatos (eletrodos), sendo um deles transparente (ITO). [4]

No funcionamento desse dispositivo ocorrem processos de oxi-redução reversível no polímero conjugado, originando regiões dopadas. Ao aplicar tensão entre os eletrodos ocorre um transporte iônico através do polímero condutor iônico, com isso há um acúmulo de ânions nas proximidades dos eletrodos polarizados positivamente e acúmulo de cátions nas proximidades dos eletrodos polarizados negativamente.

Os buracos e elétrons injetados no polímero geram espécies oxidadas e reduzida. Essas espécies geradas se contrabalanceiam com os contra-íons correspondentes, o que facilita novamente a injeção de buracos e elétrons pelos eletrodos permitindo que novas espécies sejam geradas, e assim por diante. Quando se equilibram, formam duas regiões dopadas eletroquimicamente (tipo p e tipo n), que são separadas por uma camada isolante. Por fim, o processo da dopagem eletroquímica permite que os contatos fiquem ôhmicos, e ocorra um balanço na injeção e transporte de cargas até a região isolante, onde ocorrerá a recombinação e a emissão de luz (Figura 3). [4,5]



**Figura 3:** Esquema do funcionamento de uma PLEC

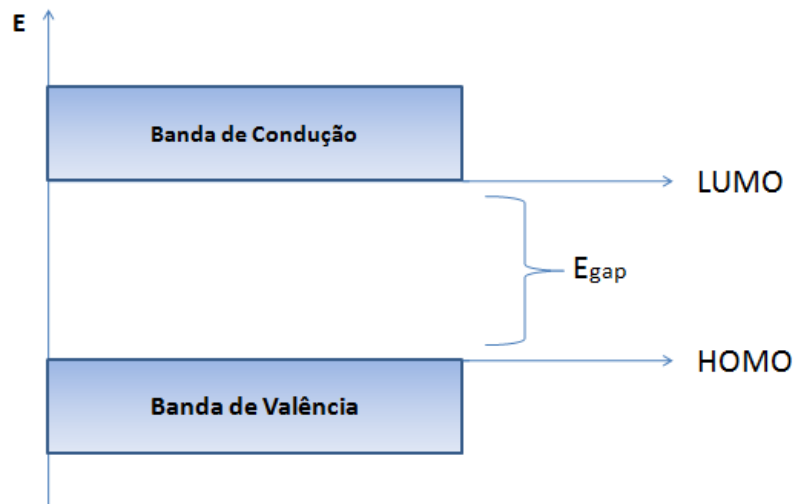
## 1.2 Sobre Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados chamaram bastante atenção para aplicação em dispositivos eletroluminescentes não só pelas suas propriedades mecânicas, mas também por poderem se tornar condutores elétricos, ter capacidade de absorver ou emitir luz visível, múltiplas possibilidades de estruturas químicas disponíveis.

O grande potencial tecnológico atribuído a estes polímeros baseia-se principalmente por sua capacidade de combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico e/ou ótico semelhante ao dos semicondutores inorgânicos, aliado ao desempenho do dispositivo o que conduz a uma boa relação custo/benefício. Este tipo de material pode encontrar aplicação em diversas áreas como: aplicações como células solares, transistores, emissores tipo laser, sistemas de armazenamento e circuitos integrados poliméricos [1].

Um polímero é constituído basicamente de átomos de carbono, embora moléculas baseadas em carbono ofereçam um grande potencial para aplicações tecnológicas em virtude de suas propriedades e processabilidade, geralmente podem sofrer algum tipo de instabilidade quando expostas ao calor, agentes oxidantes, radiação eletromagnética. O que torna necessário, muitas vezes, a combinação de um ou mais materiais diferentes dando origem a um novo material (blenda e/ou compósito) que supra a falta de alguma propriedade necessária a determinado tipo de aplicação. Destas combinações de propriedades, por meio de processos físicos ou químicos é possível então obter dispositivos altamente funcionalizados. [3]

Esses polímeros apresentam cadeias muito longas, com alternância de ligações químicas simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma, \pi$ ). As ligações do tipo  $\pi$ , é o responsável pelas propriedades apresentadas por esses polímeros. Por meio deles, há a formação de bandas devido aos orbitais ligantes ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ). Essas bandas de energia formadas são chamadas de HOMO – quando possui todos estados eletrônicos ocupados, ou LUMO – quando possui todos os estados eletrônicos desocupados. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução de cada polímero é denominada banda proibida (gap). (Figura 4)



**Figura 4:** Diagrama de energias do polímero.

Dentre os vários polímeros, esse trabalho focou em 3 tipos: P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PFO (poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil)) e MDMO-PPV (poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenovinileno)). Esses polímeros destacam-se na literatura, pelo grande potencial apresentado em aplicações como dispositivos ópticos e células solares orgânicas.

Neste trabalho estudou-se a obtenção e propriedades de blends poliméricas obtidas na forma de filmes finos pela técnica de *spin-coating* de três diferentes sistemas P3HT (poli(3-hexiltiofeno))/PEO (polióxido de etileno), PFO (poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil))/PEO, MDMO-PPV (poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenovinileno))/PEO, adicionalmente a influência da adição de TriLi (triflato de lítio) sobre as propriedades dos mesmos foi investigada assim como as propriedades dos filmes puros, sem adição de TriLi ou PEO. As amostras foram produzidas com diferentes razões em massa de cada um dos componentes, uma vez que estes fatores podem influenciar as propriedades finais do filme, tais como propriedades elétricas, de eletroluminescência e ópticas. Compreender como as propriedades eletroluminescentes são influenciadas por estes fatores torna-se importante em determinadas aplicações garantindo que características dos dispositivos obtidos tornem-se conhecidas e que estas possam ser reproduzíveis. As propriedades ópticas das amostras foram investigadas por espectroscopia no UV-vis e de Fluorescência, adicionalmente espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e perfilometria foram realizadas para determinas as características físicas dos filmes. As propriedades elétricas das



amostras obtidas foram estudadas monitorando o comportamento de sua impedância e capacitância no intervalo de 0,1 Hz à 100 kHz, adicionalmente curvas de corrente elétrica em função da tensão aplicada foram tomadas simultaneamente ao comportamento apresentado por um fotodiodo disposto acima do filme em uma câmara escura para se obter informações sobre a luminescência dos filmes.

# Capítulo 2 – Materiais e Métodos

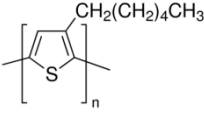
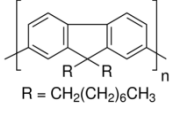
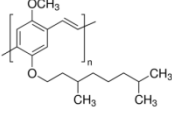
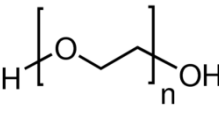
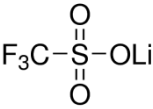
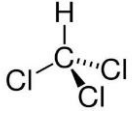

---

## *2.1 Materiais empregados*

Os dispositivos PLECs estudados neste trabalho foram fabricados sobre substratos de vidro recoberto com um filme fino de ITO (óxido de índio dopado com estanho).

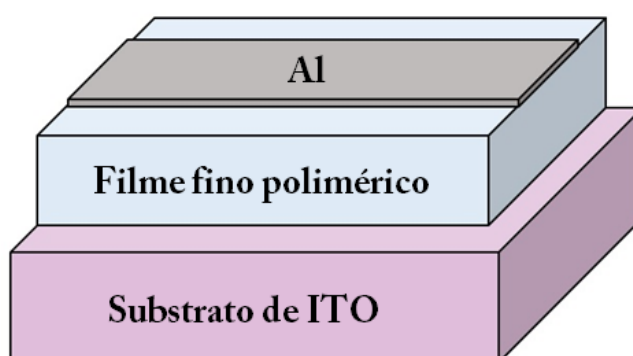
Os polímeros semicondutores utilizados na obtenção dos filmes foram o P3HT (poli(3-hexiltiofeno)), PFO (poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil) e MDMO-PPV (poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxi)-1,4-fenilenovinileno). O polímero transportador iônico empregado foi o PEO (polióxido de etileno). O sal de lítio utilizado foi o TriLi (triflato de lítio). As especificações de cada material estão apresentadas na Tabela 1 abaixo.

**Tabela 1:** Descrição dos reagentes químicos empregados na preparação das amostras.

Material	Fórmula Química	Peso molecular	Estrutura	Fornecedor
<b>P3HT</b> –regioregular (poli(3-hexiltiofeno))	$(C_{10}H_{14}S)_n$			Sigma-Aldrich
<b>PFO</b> (poli(9,9-di-n-octilfluorenil-2,7-diil))	$C_8H_9(C_{29}H_{40})_n C_8H_9$	>20000		Sigma-Aldrich
<b>MDMO-PPV</b> (poli(2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenovinileno))		~120000		Sigma-Aldrich
<b>PEO</b> (polióxido de etileno)	$(-CH_2CH_2O-)_n$	~300000		Sigma-Aldrich
<b>TriLi</b> (triflato de lítio)	$CF_3SO_3Li$			Sigma-Aldrich
<b>Clorofórmio</b>	$CHCl_3$			Synth Ltda
<b>Ciclohexanona</b>	$C_6H_{10}O$			Dinâmica Química

## 2.2 Preparação dos filmes finos e dispositivos

Os dispositivos foram fabricados em estrutura tipo “sanduíche”, conforme esquema apresentado na Figura 5. O substrato de vidro recoberto com ITO passou inicialmente por um processo de limpeza e litografia, em seguida o filme polimérico foi depositado e uma trilha de alumínio (Al) foi evaporada sobre o mesmo para contato metálico. Detalhamos a seguir as etapas da fabricação do dispositivo.



**Figura 5:** Esquema ilustrativo da disposição dos elementos que constituem os dispositivos obtidos neste trabalho.

### 2.2.1 Preparação dos substratos

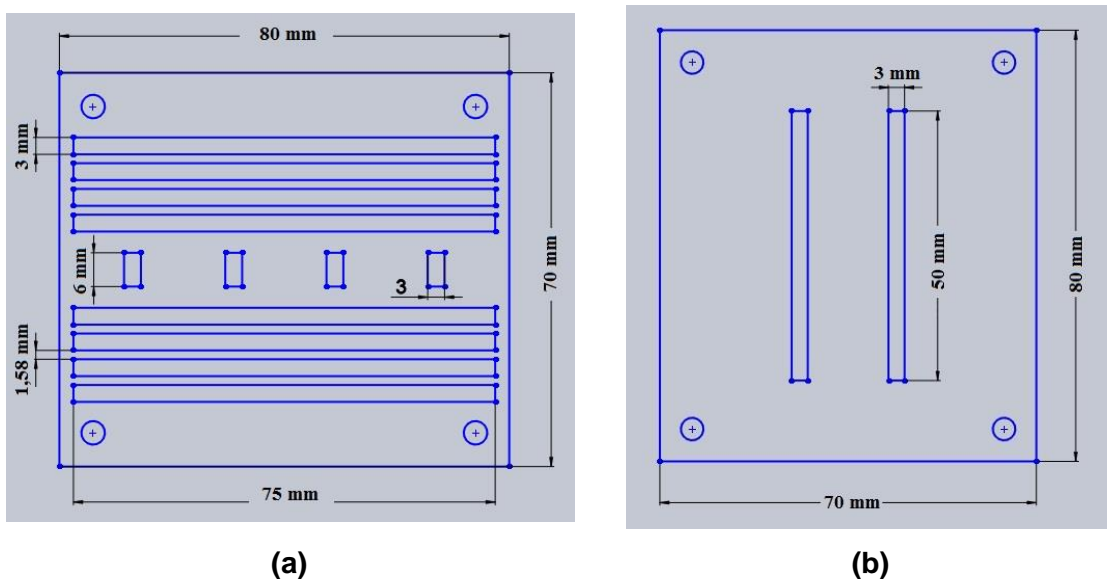
Para as caracterizações ópticas foram utilizados lâminas de vidro de microscópio como substratos, adquiridos nas dimensões (76 x 26 mm), e cortados nas dimensões desejadas, nesse caso, (21 x 26 mm).

Para as caracterizações elétricas foram utilizados substratos de vidro recoberto com ITO. Os procedimentos empregados para preparação das amostras são apresentados a seguir.

#### 2.2.1.1 Confecção das máscaras para as estruturas dos contatos

As máscaras foram desenhadas e enviadas à empresa que realiza cortes a laser nas dimensões desejadas. Para esse estudo, foram fabricados

dois tipos de máscaras, uma para a litografia dos contatos transparentes (ITO) e a outra para o contato metálico (Al). Para os contatos transparentes (ITO), foi confeccionada a máscara apresentada na Figura 6(a), com as dimensões das trilhas maiores (75 x 3 mm) e as menores (3 x 6 mm). Já para o contato metálico (Al), foi confeccionada a máscara ilustrada na Figura 6(b), com as dimensões das trilhas (3 x 50 mm).



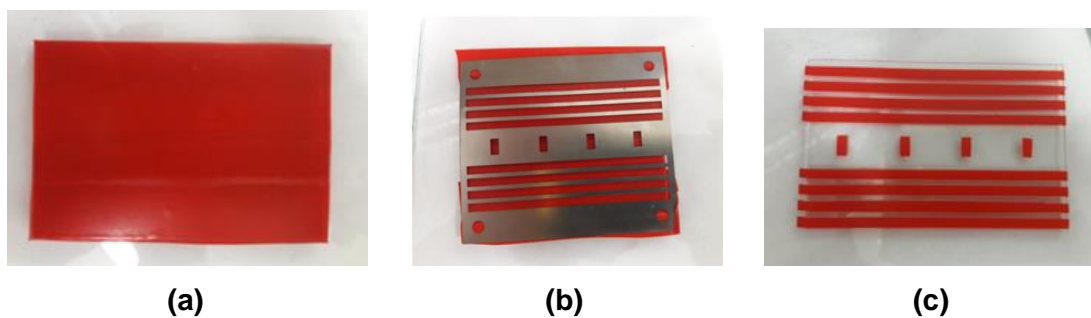
**Figura 6:** Desenho empregado para confecção das máscaras: (a) Máscara empregada para litografia do ITO; (b) Máscara empregada para deposição do contato metálico.

### 2.2.1.2 Preparo e corte dos substratos de vidro com ITO para os dispositivos

Para a realização do procedimento da litografia nas placas de vidro recoberto com ITO, utilizou placas nas dimensões (150 x 150 mm), as quais foram cortadas nas dimensões (50 x 75 mm) para o procedimento de litografia. Após o corte, a etapa seguinte foi fazer as trilhas condutoras de acordo com uma máscara com o perfil desejado.

Para isso, colou-se uma fita adesiva sobre o substrato, de tal forma que toda a superfície ficasse recoberta, Figura 7(a). Na seqüência, fixou-se a máscara escolhida como padrão para as trilhas do dispositivo, Figura 7(b) e com o estilete, riscou-se por entre as trilhas vazadas da máscara criando o perfil da máscara sobre a fita adesiva colada ao substrato. Depois de riscado e

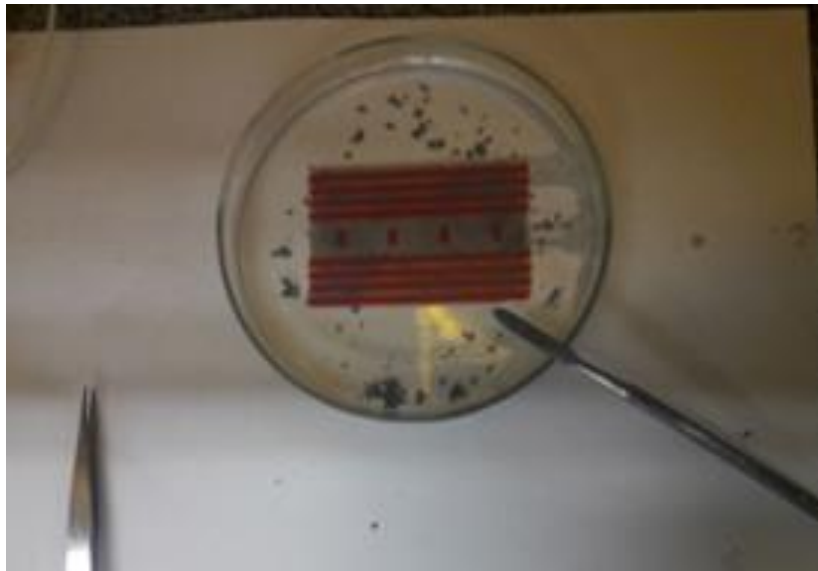
removido as partes de fita em que o ITO será retirado, obteve-se as faixas protegidas pela fita, onde permanecerá o ITO após o processo de corrosão, Figura 7(c).



**Figura 7:** Processo de fabricação das máscaras de ITO.

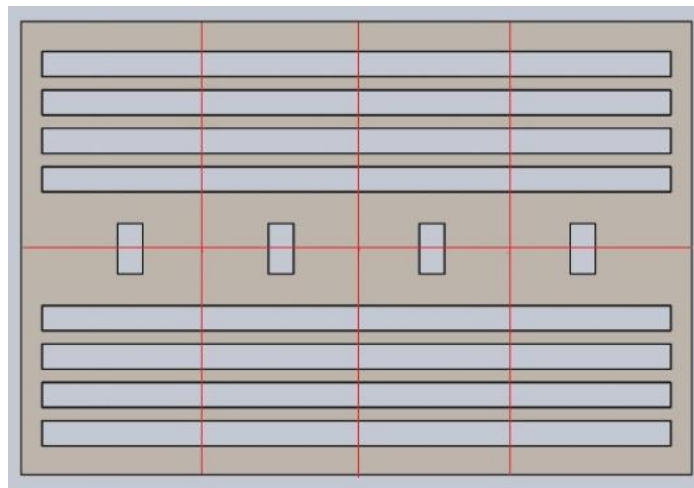
Com esse padrão feito com adesivos, o passo seguinte foi espalhar uma suspensão com o pó de zinco sobre toda a área da placa. Para fazer a suspensão, misturou-se em 30 ml de água destilada uma pequena porção de pó de zinco e com um pincel distribuiu-se o mais uniforme possível em toda a superfície. Deixou-se por 24 horas a suspensão no substrato. O Zinco reage com o ITO atuando como um catalisador.

Em seguida, preparou-se uma solução aquosa de HCl 1 M. Em uma placa de Petri, colocou a solução de HCl à 1 M, onde o substrato ficou imerso por 1 à 2 minutos. Com uma espátula, raspou-se as regiões expostas para a remoção do ITO com o substrato ainda mergulhado na solução, Figura 8. Assim, nas regiões onde a fita adesiva protegeu o substrato, o ITO permaneceu inalterado, formando as faixas condutoras.



**Figura 8:** Lâmina com pó de Zinco na superfície mergulhados no HCl.

Após esse procedimento, cortou-se o substrato ao meio, formando-se dois conjuntos com 4 substratos cada, Figura 9, que ficam do tamanho do porta amostra e máscara desejado para a evaporação do contato de Al. Cada amostra teve as dimensões finas (25 x 18 mm) e possuíam 4 dispositivos com área ativa de  $\sim 9 \text{ mm}^2$ .

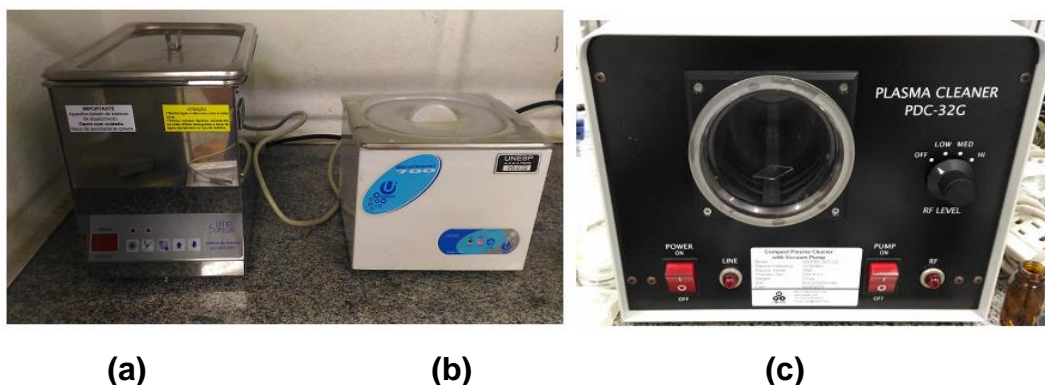


**Figura 9:** Esquema de corte (linhas em vermelho) e padrão final obtendo-se 8 substratos com contatos de ITO para deposição dos filmes.

### *2.2.1.3 Limpeza dos substratos*

O processo de limpeza envolve 3 etapas distintas: (i) inicialmente com o auxílio da porta lâminas de teflon, mergulhou-se os substratos em um Becker

contendo solução de detergente concentrado, deixando-os por 15 min no ultrassom (Figura 10(a)) à temperatura de ~ 64°C. Após esse procedimento, foi realizado o enxágüe com água destilada em abundância e secagem com ar comprimido; (ii) As lâminas foram então mergulhadas em um bequér contendo acetona e submetidas a banho ultrasônico (Figura 10(b)) por 15 min, após esse procedimento os substratos foram secos com ar comprimido. Nesses dois procedimentos de limpeza por ultrassom (com e sem temperatura), ocorreu o processo de cavitação, devido à alternância de ondas de pressão (altas/baixas) formando milhares de bolhas minúsculas dentro do líquido a baixas pressões, quando a pressão aumenta, elas são comprimidas e implodem, com aquecimento tem-se um volume maior de cavitação. Finalmente, (iii) os substratos foram submetidos a um processo de limpeza por plasma (Figura 10(c)) por 5 min.



**Figura 10:** Equipamentos utilizados no procedimento de limpeza: (a) LimpSonic; (b) Unique-UltraCleaner 700; (c) Plasma Cleaner PDC-32G.

### *2.2.2 Preparação das soluções dos polímeros*

Após diversos ensaios experimentais, variando solvente e concentração foi possível determinar as melhores condições de soluto/solvente e concentração para obtenção de soluções estáveis e sem a presença de precipitados para obtenção das amostras estudadas neste trabalho.

As soluções iniciais de P3HT, PFO, MDMO-PPV, PEO foram preparadas com a concentração de 1,5% em massa, por meio de uma dissolução em clorofórmio sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente. Já



a solução inicial de TriLi, foi preparada com a concentração de 3% em massa, por meio de dissolução em ciclohexanona sob agitação constante por 24 horas em temperatura ambiente.

A partir das soluções de cada polímero puro, obtivemos as blends poliméricas a partir da mistura em proporção massa/massa conforme segue: PEO:TriLi (1:1), P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10), PFO:PEO (1:1), PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05), PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10), MDMO-PPV:PEO (1:1), MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10). As misturas foram preparadas adicionando-se as quantidades necessárias de cada polímero em um único recipiente mantendo sob agitação constante por 24 horas, para que não houvesse resíduos, e resultando na formação de filmes finos homogêneos.

### 2.2.3 Deposição dos filmes finos

O processo de deposição das soluções para a obtenção dos filmes finos foi realizado pela técnica de *spin-coating*, empregando rotação de 2000 rpm por 30 s (Figura 11(a)). Após a deposição, os filmes foram submetidos a um processo de secagem em placa de aquecimento à 60 °C por 5 min Figura 11(b)).



(a)

(b)

**Figura 11:** Equipamentos utilizados no procedimento de deposição e secagem dos filmes finos – (a) Spinner-Laurell Technologies Corporation; (b) Placa aquecedora-ICA – C-MAG HP 4.

#### 2.2.4 Evaporação dos contatos

Após a deposição dos filmes finos, as amostras foram colocadas em porta amostra com o perfil de máscara selecionado (Figura 6(b)). Cada porta amostra suporta 4 amostras simultâneas, sendo possível a evaporação de 8 amostras por vez. As portas amostra foram levadas à evaporadora/metalizadora (Figura 12), para evaporação do contato de alumínio.



**Figura 12:** Equipamento utilizado para a evaporação dos contatos metálicos – HHV Ltd-Auto306 Lab Coater.

## 2.3 Caracterização das amostras

### 2.3.1 Medidas de perfilometria

As medidas da espessura dos filmes foram realizadas empregando a técnica de perfilometria, utilizando o equipamento Dektak 150 da Veeco. Foi utilizado o equipamento no Grupo de Polímeros do DFCM – Instituto de Física de São Carlos – USP.

### 2.3.2 Medidas elétricas

As propriedades elétricas e eletroluminescentes das amostras foram realizadas em atmosfera controlada de nitrogênio utilizando uma *glovebox* – *Workstation MBUnilab 1200/780* (Figura 13).



**Figura 13:** Equipamento utilizado para o controle da atmosfera durante as medidas elétricas-Glovebox Workstation MBUnilab 1200/780.

As caracterizações elétricas realizadas foram Corrente x Tensão ( $I \times V$ ), Corrente x Tempo ( $I \times t$ ), empregando porta amostras adequado e fonte utilizou o equipamento do tipo SourceMeter Keithley 2612B (Figura 14(a)). Foram

realizadas ainda, medidas de Capacitância x Frequência ( $C \times f$ ), Impedância x Frequência ( $Z \times f$ ), utilizando um impedancímetro Solartron 1260 (Impedance/Gain-Phase Analyzer) Figura 14(b).



**Figura 14:** Equipamentos utilizados para a realização das caracterizações elétricas. (a) SourceMeter Keithley 2612B; (b) Solartron 1260 (Impedance/Gain-Phase Analyzer)

### 2.3.3 Medidas ópticas

As propriedades ópticas das amostras foram estudadas por diferentes técnicas de espectroscopia. Medidas de absorção no UV-Vis nos filmes foram realizadas em um espectrômetro da BioMate 3S (UV-Visible Spectrophotometer) (Figura 15(a)) no range de 300 a 800 nm. Foi utilizado o equipamento do Laboratório de Espectroscopia no Centro Multiusuário de Inovação Biomolecular (CMIB) do IBILCE/UNESP S. J. do Rio Preto/SP. Os espectros de fluorescência das amostras foram estudados com base em espectros de emissão e excitação, empregando um espectrômetro PC1 (Photon Counting Spectrofluorometer) (Figura 15(b)); estas medidas foram realizadas com diferentes comprimentos de onda de excitação, conforme detalhado a frente. Foi utilizado o equipamento do Laboratório de Espectroscopia e Microcalorimetria de Macromoléculas Biológicas no Departamento de Física do IBILCE/UNESP-S. J. do Rio Preto.



(a)

(b)

**Figura 15:** Equipamentos utilizados para as Medidas de (a) Absorção no Uv-Vis - espectrômetro da BioMate 3S (UV-Visible Spectrophotometer); (b) de Fluorescência - espectrômetro PC1 (Photon Counting Spectrofluorometer).

As características dos polímeros empregados e eventuais interações entre suas misturas foram investigados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizou o equipamento Thermo Nicolet 6700 FTIR (em modo ATR-Reflectância Total Atenuada). Foi utilizado o equipamento no Grupo de Polímeros do Departamento de Física do IGCE/UNESP-Rio Claro.

# Capítulo 3 – Caracterização Óptica

---

As propriedades ópticas de todos os materiais utilizados foram investigados com base nos resultados de espectroscopia no Infravermelho, UV-Vis e Fluorescência.

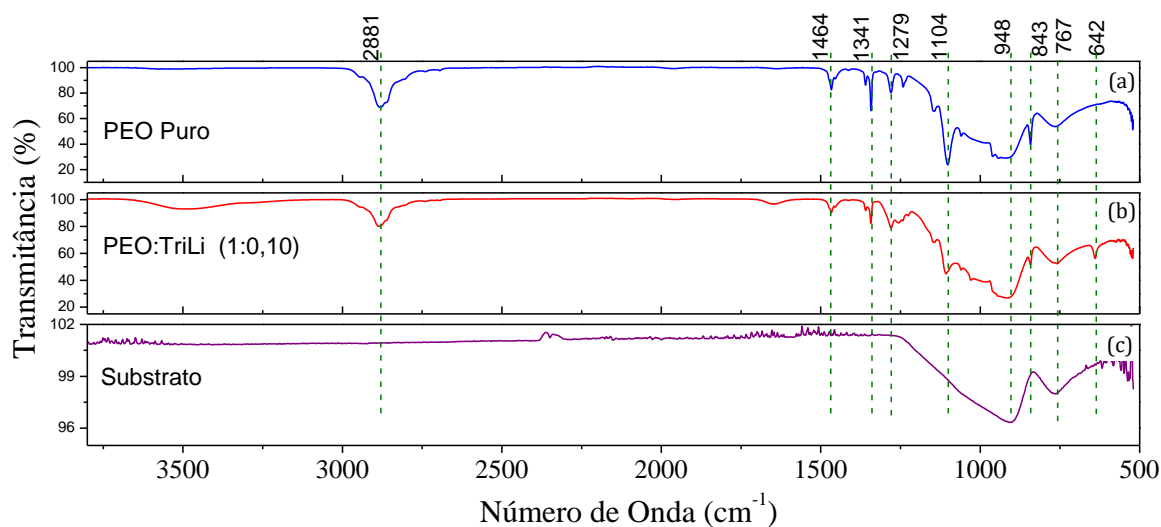
As amostras analisadas (filmes finos formados por deposição *spin-coating* em substrato de vidro), continham os materiais puros (P3HT, PFO, MDMO-PPV, PEO) e das blendas (P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi; PEO:TriLi).

## 3.1 *Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

As medidas de absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas nos filmes finos dos materiais puros (PEO, P3HT, PFO, MDMO-PPV) e das blendas (PEO:TriLi, P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi), com objetivo de caracterizar os materiais constituintes da amostra, permitindo assim observar se houve algum tipo de interação quando se tem a mistura do polímero semicondutor com PEO ou TriLi. Os resultados obtidos para os espectros de absorção no infravermelho estão apresentados nas Figuras 16 a 19 e foram comparados com espectros encontrados na literatura para cada material estudado.

### 3.1.1 *Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho (PEO)*

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de PEO puro, PEO:TriLi (1:0,10) e substrato empregado, estão ilustrados Figura 16. As principais bandas de absorção estão identificadas na figura e suas respectivas atribuições estão descritas em detalhe na Tabela 2. Os resultados obtidos para o PEO puro estão de acordo com o encontrado na literatura [6,7].



**Figura 16:** Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) PEO puro, (b) PEO:TriLi (1:1:0,10) e (c) substrato empregado para deposição dos filmes.

O espectro dos filmes de PEO puro (Figura 16(a)), apresentam uma forte banda de absorção em torno de  $2881\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibração de estiramento simétrica e assimétrica das ligações de C-H. Outras bandas de média intensidade foram identificadas no intervalo de  $1500$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ . A adição do sal (TriLi) na composição do filme provocou uma pequena redução nas bandas de absorção em  $1104\text{ cm}^{-1}$  e  $843\text{ cm}^{-1}$  (Figura 16(b)), , as quais são características dos grupos COC, sugerindo alguma interação entre os íons com os átomos de carbono, notou-se ainda o surgimento de uma pequena banda de absorção em  $642\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 16(c) apresenta o espectro de FTIR para o substrato de vidro utilizado na fabricação dos filmes, duas intensas e largas bandas de absorção foram identificadas em torno de  $1104$  e  $767\text{ cm}^{-1}$ .

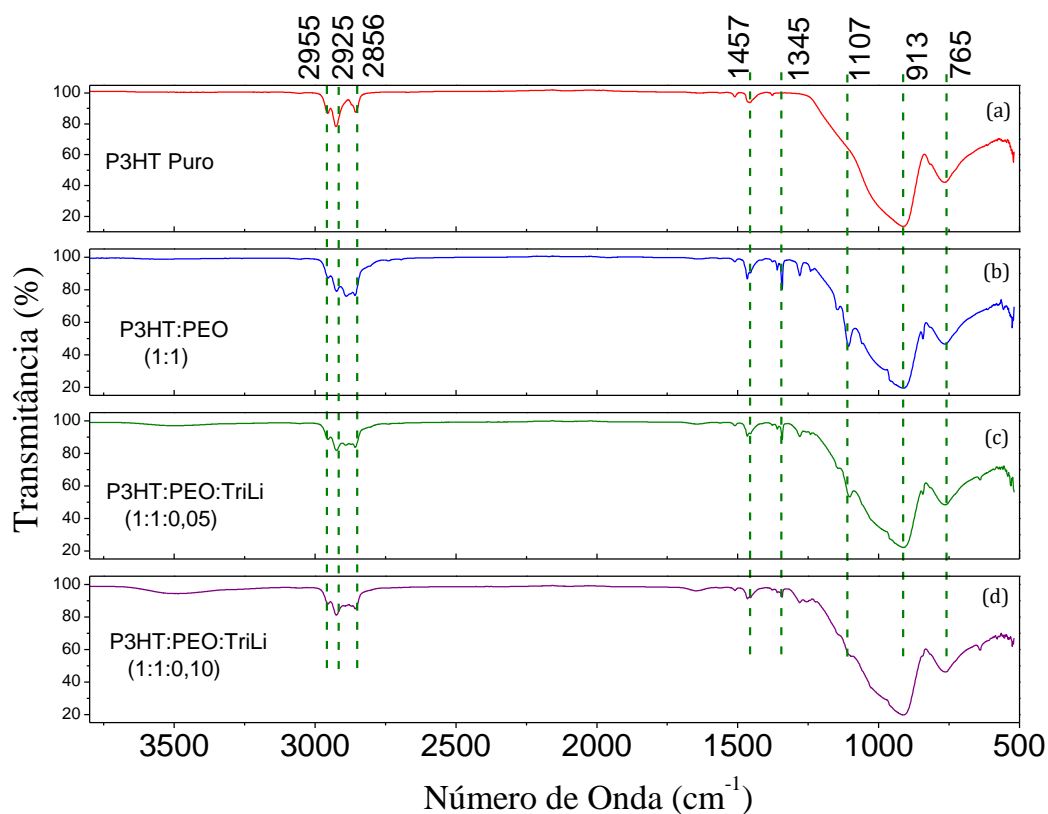
**Tabela 2:** Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do PEO.

Polímero	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
PEO	2881	C-H <i>stretching</i> (simétrico ou assimétrico)
	1464	CH <sub>2</sub> <i>scissoring</i>
	1341	CH <sub>2</sub> <i>wagging</i>
	1279	CH <sub>2</sub> <i>twisting</i>
	1104	CO <i>stretching</i>
	948	CH <sub>2</sub> <i>rocking</i>
	843	CH <sub>2</sub> <i>rocking</i> e COC <i>stretching</i>

### 3.1.2 Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho (P3HT)

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de P3HT Puro, e as blendas P3HT:PEO e P3HT:PEO:TriLi em diferentes concentrações, estão ilustrados na Figura 17. As principais bandas de absorção estão identificadas na figura e suas respectivas atribuições estão descritas em detalhe na Tabela 3. Os resultados obtidos para a P3HT Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [8, 9, 10].





**Figura 17:** Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) P3HT puro, (b) P3HT:PEO e (c), (d) P3HT:PEO:TriLi em diferentes concentrações.

O espectro obtido para o P3HT puro, Figura 17(a), apresenta 3 bandas características que identificam o P3HT em 2856, 2925 e 2955  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos a vibração do grupo  $\text{CH}_2$  fora do plano,  $\text{CH}_2$  no plano, e  $\text{CH}_3$  estiramento assimétrico, respectivamente. Com a adição de PEO ao filme, Figura 17(b), observou-se o surgimento de uma banda adicional em 2881 e 1345  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a vibração de estiramento do  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  no PEO, demais bandas de absorção associadas do PEO também podem ser visualizadas no intervalo de 1460 à 760  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi identificado nenhuma banda, ou deslocamento de banda sugerindo uma interação específica entre o PEO e o P3HT. As duas bandas intensas e largas, atribuídas ao substrato, foram identificadas em todas as amostras, em torno de 908 e 761  $\text{cm}^{-1}$ .

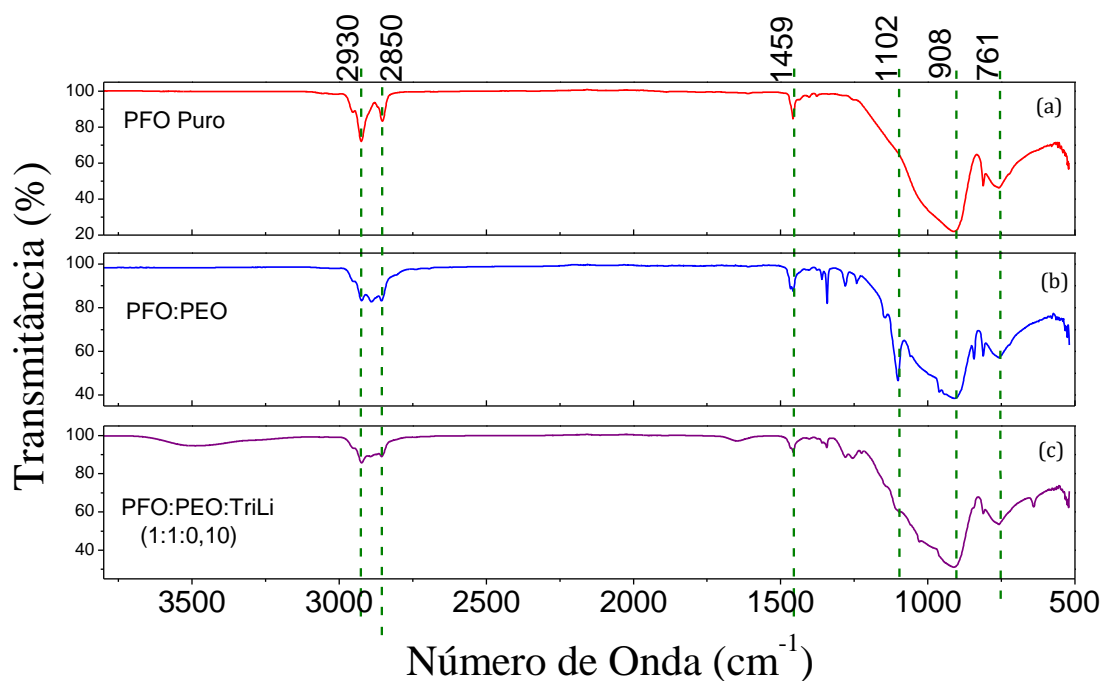
**Tabela 3:** Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do P3HT.

<b>Polímero</b>	<b><math>\nu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Atribuição</b>
P3HT	1457 2856, 2925, 2955	C-C <i>stretching</i> (simétrico) C-H <i>stretching</i>

Em nenhum dos espectros obtidos foi possível identificar bandas associadas ao TriLi, provavelmente devido a baixa intensidade das mesmas. Mas verifica-se a supressão da banda em 1104 cm<sup>-1</sup>.

### 3.1.3 *Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho (PFO)*

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de PFO Puro e das blendas PFO:PEO e PFO:PEO:TriLi, estão ilustrados na Figura 18. As principais bandas de absorção estão identificadas na figura e suas respectivas atribuições estão descritas em detalhe na Tabela 4. Os resultados obtidos para a PFO Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [11, 12].



**Figura 18:** Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) PFO puro, (b) PFO:PEO e (c) PFO:PEO:TriLi.

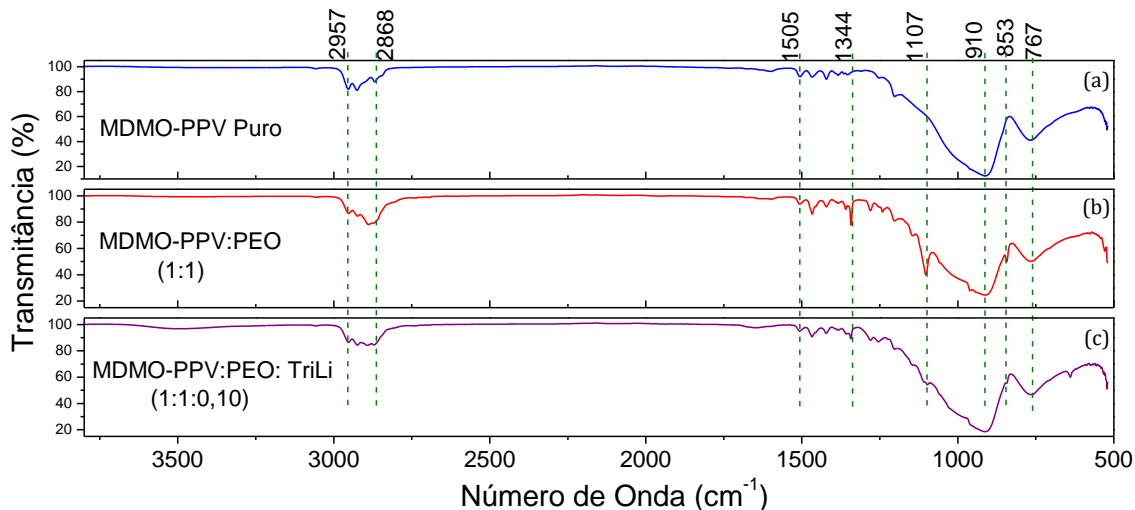
O espectro obtido para o PFO puro, Figura 18(a), apresenta 3 bandas características que identificam o PFO em 2930, 2850 e 1459  $\text{cm}^{-1}$ . Com a adição de PEO ao filme, Figura 18(b), observou-se o surgimento de uma banda adicional em 2881  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibração de estiramento do C-H no PEO, demais bandas de absorção associadas do PEO também podem ser visualizadas no intervalo de 1460 à 760  $\text{cm}^{-1}$ . Não foi identificado nenhuma banda, ou deslocamento de banda sugerindo uma interação específica entre o PEO e o PFO, apenas ocorreu a supressão da banda em 1104  $\text{cm}^{-1}$  com a adição do TriLi. As duas bandas intensas e largas, atribuídas ao substrato, foram identificadas em todas as amostras, em torno de 908 e 761  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 4:** Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do PFO.

Polímero	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
PFO	2930	CH <sub>2</sub> -HCH <i>stretching</i> (assimétrico)
	2850	CH <sub>2</sub> -HCH <i>stretching</i> (simétrico)
	1459	CH <sub>2</sub> <i>scissoring</i>

### 3.1.4 Análise dos Espectros de Absorção no Infravermelho (MDMO-PPV)

Os espectros de FTIR obtidos para os filmes de MDMO-PPV Puro e das blendas MDMO-PPV:PEO e MDMO-PPV:PEO:TriLi, estão ilustrados na Figura 19. As principais bandas de absorção estão identificadas na figura e suas respectivas atribuições estão descritas em detalhe na Tabela 5. Os resultados obtidos para MDMO-PPV PFO Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [13, 14, 15].



**Figura 19:** Espectros no infravermelho obtido para filmes de (a) MDMO-PPV, (b) MDMO-PPV:PEO e (c) MDMO-PPV:PEO:TriLi.

O espectro obtido para o MDMO-PPV Puro, Figura 19(a), apresenta 3 bandas características que identificam o MDMO-PPV em 2957, 2868 e 1505 cm<sup>-1</sup>. Com a adição de PEO ao filme, Figura 19(b), observou-se o surgimento de uma banda adicional em 1107 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibração de estiramento do

C-O no PEO, demais bandas de absorção associadas do PEO também podem ser visualizadas no intervalo de 1344 à 767  $\text{cm}^{-1}$ . As duas bandas intensas e largas, atribuídas ao substrato, foram identificadas em todas as amostras, em torno de 908 e 761  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 5:** Atribuições de bandas de absorção no infravermelho do MDMO-PPV.

Polímero	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
MDMO-PPV	2951	C-H <sub>3</sub> asymmetrical C-H stretching
	1503	C-C stretching
	964	C-H bending (fora do plano)
	853	C-H bending

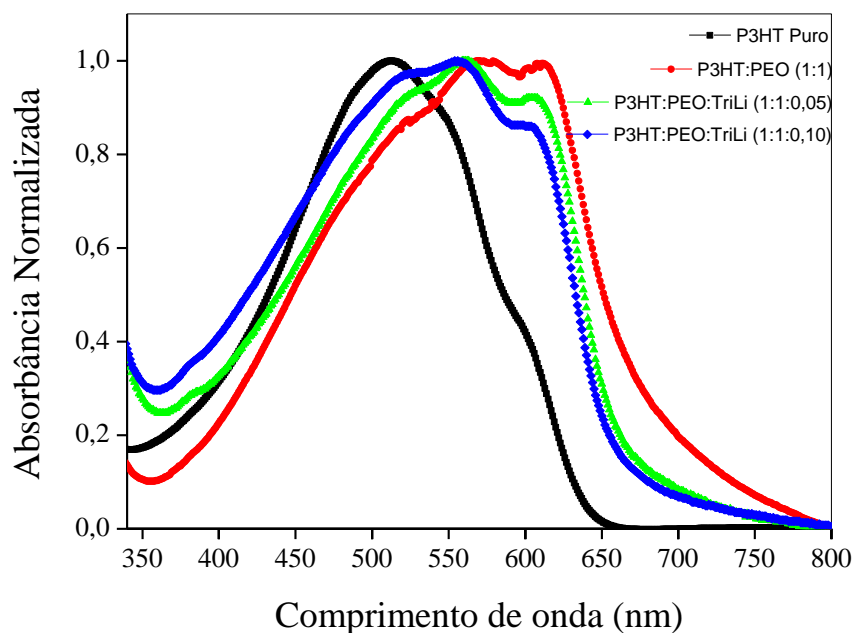
### 3.2 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

As medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas em filmes finos dos materiais puros (P3HT, PFO, MDMO-PPV) e das blendas (P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi), com o objetivo de identificar os comprimentos de onda associados à máxima absorção dos materiais estudados, e eventualmente determinar se a adição de PEO ou TriLi nas blendas afetam suas propriedades.

Os resultados obtidos para os espectros de absorção no UV-Vis estão apresentados nas Figuras 20 a 22, e foram comparados com espectros encontrados na literatura para cada material estudado.

#### 3.2.1 Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis (P3HT)

Os espectros de absorbância no UV-Vis obtidos para os filmes de P3HT Puro, e as blendas P3HT:PEO e P3HT:PEO:TriLi em diferentes concentrações, estão ilustrados na Figura 20 e mais detalhes sobre os espectros são descritos na Tabela 6. Os resultados obtidos para o P3HT Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [16-21].



**Figura 20:** Espectros de Absorção dos filmes finos de P3HT Puro, P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi.

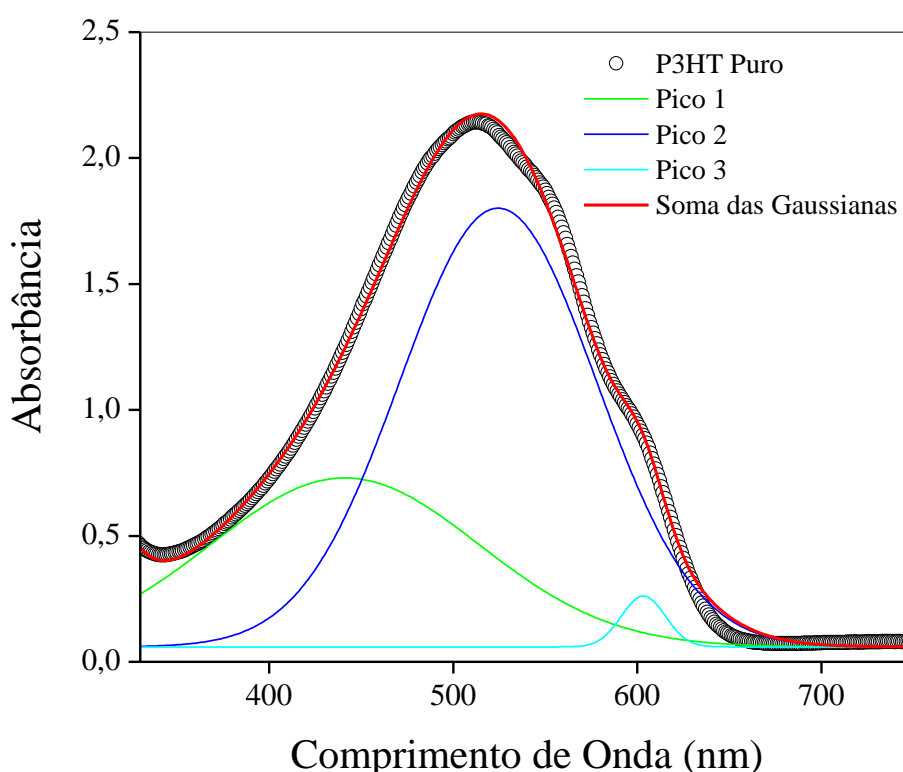
Da Figura 20, foi possível obter os dados relacionados aos comprimentos de onda máximos e energia para cada material utilizado. Os dados foram apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 20.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$E_g$ (eV)
P3HT Puro	512	2,42
P3HT:PEO (1:1)	570	2,18
P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05)	554	2,04
P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10)	561	2,21

No espectro de absorção obtido para o filme de P3HT Puro (Figura 20) observa-se que a partir de 340 nm um aumento na absorbância, cujo máximo

encontra-se centrado em 512 nm. O espectro de absorção mostra-se como um sobreposição de 3 bandas distintas, evidenciadas pelos “ombros” observados em torno de 512 nm, 555 nm e 600 nm. Essas bandas podem ser relacionadas à transição intrínseca  $\pi$ - $\pi^*$  do P3HT. A presença de 3 bandas distintas compondo o espectro resultante, pode indicar a absorção eletrônica de 3 níveis de energia bem definidos para a molécula de P3HT puro. Para melhor análise, foi realizada a deconvolução dos espectros, utilizando funções do tipo gaussianas, que pode ser observada na Figura 21.



**Figura 21:** Deconvolução do espectro de absorção do P3HT Puro.

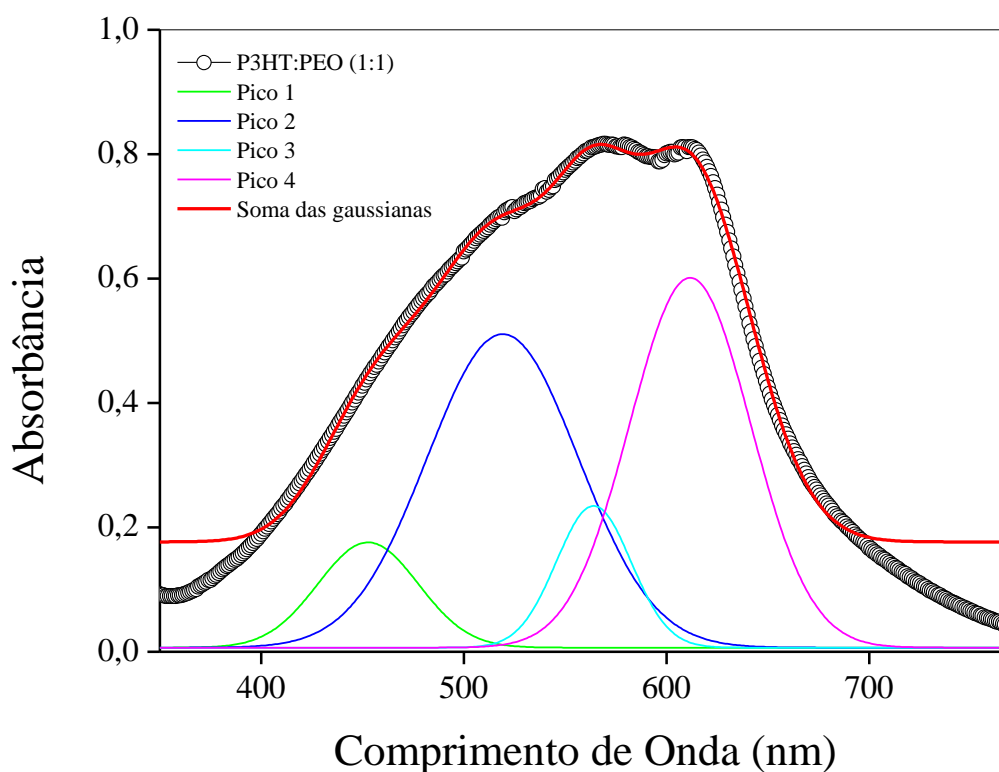
A Figura 21 apresenta a deconvolução do espectro de absorção do P3HT puro. A transição de maior ocorrência centrada em 524 nm (Pico 2), evidenciado pela altura e largura da gaussiana. Outra transição seria em torno de 441 nm de menor altura (Pico 1). E por último a transição em torno de 610 nm, com banda de menor altura e largura (Pico 3). A Tabela 7, apresenta as informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 7:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 21.

	<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>
$\lambda_{\text{máx}}$	441	524	603
FWHM	171	125	28
Área	122	232	6

No espectro de absorção obtido para o filme de P3HT:PEO, observa-se mudança significativa do espectro de absorção (Figura 20) em relação ao espectro de P3HT Puro, marcada pelo alargamento da banda de absorção e deslocamento do máximo de absorção para 612 nm. O espectro apresenta ainda, aparentemente, 3 diferentes contribuições em 520 nm, 575 nm e 612 nm. Essa modificação podem estar associadas a alguma possível interação entre o P3HT e o PEO, através da sobreposição de níveis eletrônicos de transição. Para melhor análise, foi realizada a deconvolução dos espectros que pode ser observado na Figura 22.





**Figura 22:** Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO.

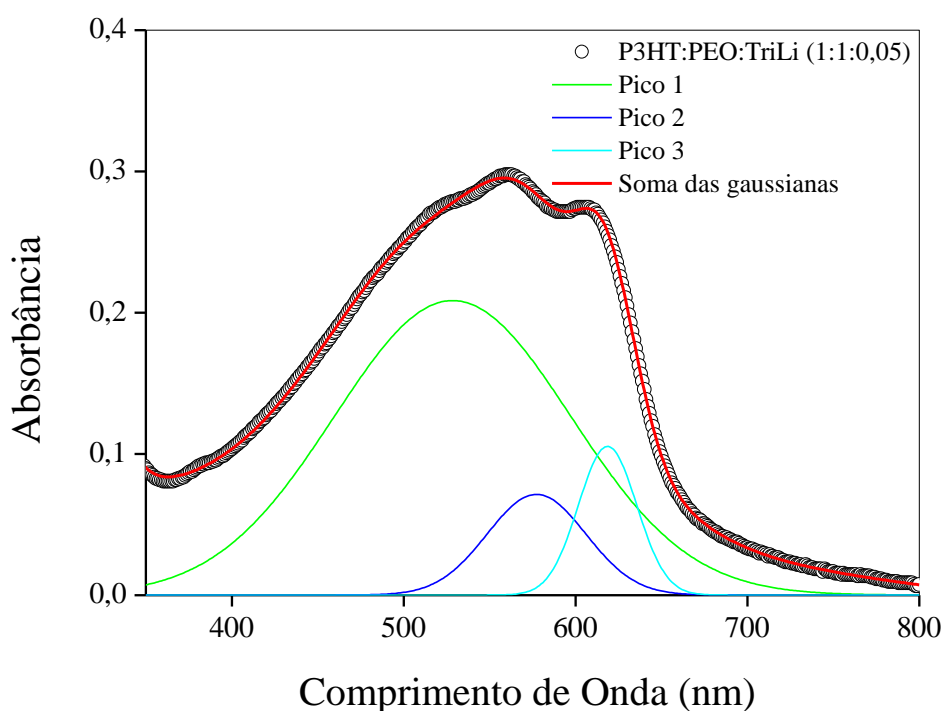
A Figura 22 apresenta a deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO. Observou-se, na verdade a presença de 4 diferentes contribuições. Duas transições, apresentam uma maior contribuição, uma centrada em 611 nm e a outra em 519 nm, evidenciados pela altura e largura da gaussiana. Outras duas contribuições com menor altura e largura, uma em torno de 564 nm e a outra em 452 nm. Na Tabela 8, têm-se mais informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 8:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 22.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
$\lambda_{\text{máx}}$	452	519	564	611
FWHM	58	87	43	70
Área	10	47	10	44

O espectro de absorção obtido para o filme de P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05), apresentou-se bastante semelhante ao espectro de P3HT:PEO,

marcado por um pequeno deslocamento das bandas para 525 nm, 560 nm e 609 nm. E para o filme de P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10), houve um deslocamento das bandas para 520 nm, 560 nm e 604 nm. Os espectros apresentam aparentemente 3 diferentes contribuições, que para melhor análise, foi realizada a deconvolução do espectro, que pode ser observado na Figura 23.



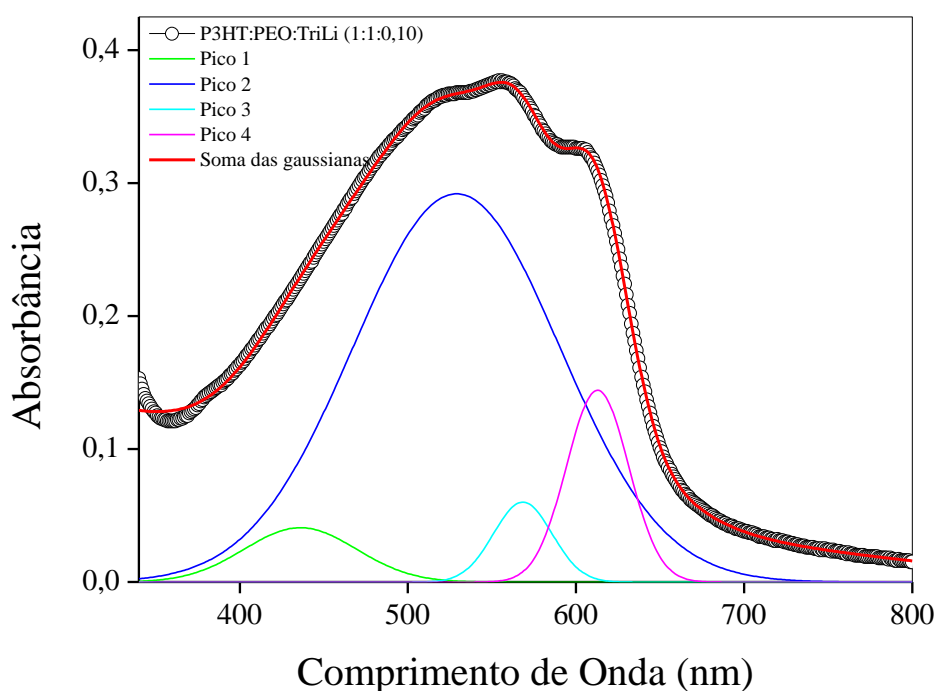
**Figura 23:** Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05).

A Figura 23 apresenta a deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05). Observa-se, a presença de 3 diferentes contribuições. Uma transição de maior ocorrência centrada em 528 nm e a evidenciada pela altura e largura da gaussiana (Pico 1). Outras duas transições, relacionadas a funções gaussianas, de menor altura e largura, uma em torno de 618 nm (Pico 3) e a outra em 577 nm (Pico 2), são evidenciadas. Na Tabela 9, têm-se mais informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 9:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 23.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
$\lambda_{\text{máx}}$	528	577	618
FWHM	162	67	39
Área	35	5	4

No espectro de absorção obtido para o filme de P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10), observa-se semelhança com o espectro de P3HT:PEO, marcado por um pequeno deslocamento das bandas para 515 nm, 561 nm e 609 nm. O espectro apresenta 3 diferentes contribuições, que para melhor análise, foi realizada a deconvolução do espectro, que pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24:** Deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10).

A figura 24, apresenta a deconvolução do espectro de absorção do P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10). Observa-se, a presença de 4 diferentes contribuições. Uma transição de maior ocorrência centrada em 528 nm (Pico 2)

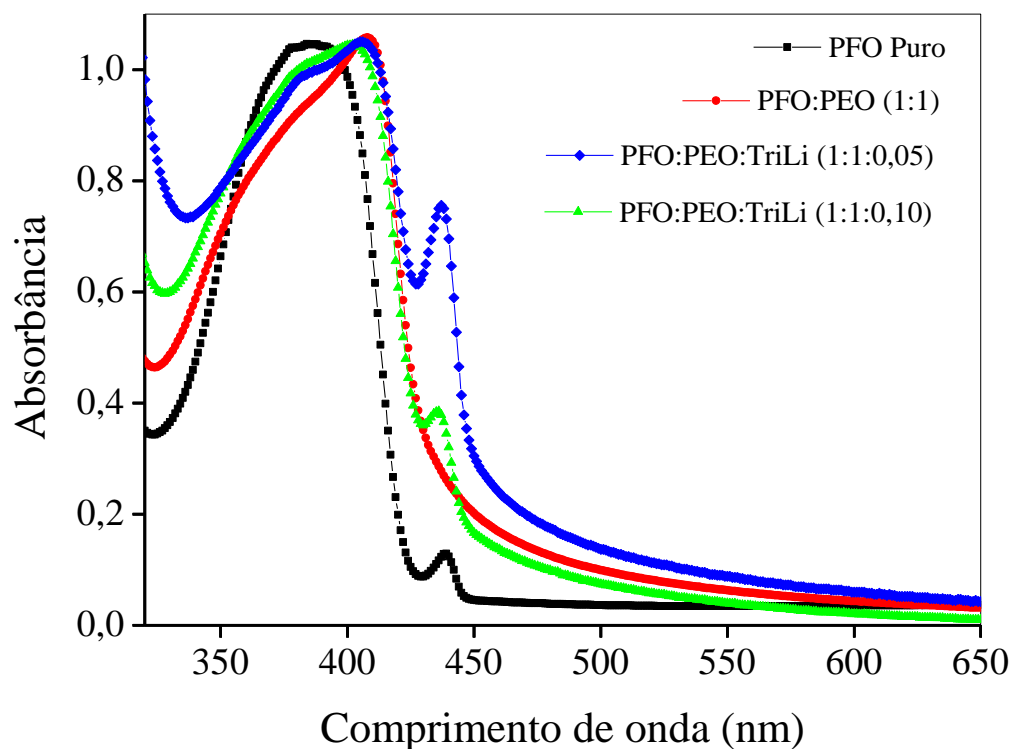
evidenciada pela altura e largura da gaussiana. Transição centrada em 612 nm (Pico 4) de menor altura e largura, e outras duas transições em torno de 436 nm (Pico 1) e a outra em 568 nm (Pico 3). Na Tabela 10, tem-se mais informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 10:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 24.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
$\lambda_{\text{máx}}$	436	528	568	612
FWHM	78	144	41	43
Área	3	44	2	6

### 3.2.2 Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis (PFO)

Os espectros de absorbância no UV-Vis obtidos para os filmes de PFO Puro, e as blendas PFO:PEO e PFO:PEO:TriLi em diferentes concentrações, estão ilustrados na Figura 25 e mais detalhes sobre os espectros são descritos na Tabela 11. Os resultados obtidos para o P3HT Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [22-24].



**Figura 25:** Espectros de Absorção dos filmes finos de PFO Puro, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi.

Da Figura 25, foi possível obter os dados relacionados aos comprimentos de onda máximos e energia para cada material utilizado. Os dados foram apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11:** Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 25.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$E_g$ (eV)
PFO Puro	386	3,21
PFO:PEO (1:1)	408	3,04
PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05)	401	3,10
PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10)	406	3,06

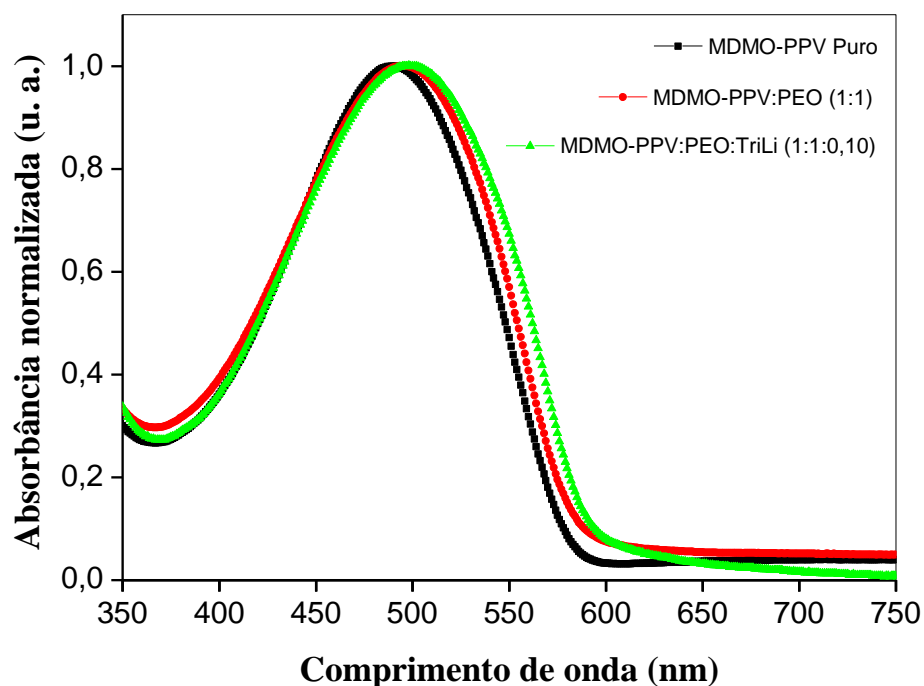
No espectro de absorção obtido para o filme de PFO Puro Figura 25, observa-se que a partir de 320 nm obtêm-se o aumento da absorbância, e apresenta uma banda de absorção mais intensa, com máximo centrado em 386 nm e uma banda menor em 439 nm. A presença de 2 bandas está associada a absorção eletrônica em 2 níveis de energia distintos para a molécula de PFO. Essas bandas podem ser relacionadas à transição intrínseca  $S_0 \rightarrow S_1$  do PFO puro.

No espectro de absorção obtido para o filme de PFO:PEO, observa-se a supressão da banda de menor intensidade em 439 nm. A banda mais intensa em 405 nm apresenta neste caso um ombro em 382 nm, sugerindo a presença de 2 bandas.

O espectro de absorção obtido para o filme de PFO:PEO:TriLi, observa-se de modo mais pronunciado a presença de 2 “ombros” um em 382 nm e o outro em 405 nm. Observa-se novamente a banda apresentada no espectro de PFO Puro em torno de 435 nm.

### *3.2.3 Análise dos Espectros de Absorção no UV-Vis (MDMO-PPV)*

Os espectros de absorbância no UV-Vis obtidos para os filmes de MDMO-PPV Puro, e as blendas MDMO-PPV:PEO e MDMO-PPV:PEO:TriLi, estão ilustrados na Figura 26 e mais detalhes sobre os espectros são descritos na Tabela 12. Os resultados obtidos para o MDMO-PPV Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [25-29].



**Figura 26:** Espectros de Absorção dos filmes finos de MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi.

Da Figura 26, foi possível obter os dados relacionados aos comprimentos de onda máximos e energia para cada material utilizado. Os dados foram apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12:** Dados referentes aos filmes finos apresentados na Figura 26.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$E_g$ (eV)
MDMO-PPV Puro	490	2,53
MDMO-PPV:PEO (1:1)	495	2,51
MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10)	499	2,49

O espectro de absorção obtido para o filme de MDMO-PPV Puro (Figura 26) observa-se uma larga banda de absorção, apresentando um máximo

centrado em 490 nm. Essa banda pode ser relacionada à transição intrínseca  $\pi-\pi^*$  do MDMO-PPV.

No espectro de absorção obtido para o filme de MDMO-PPV:PEO, observa-se a mesma característica de uma larga banda de absorção o pico máximo de absorção para 495 nm. A adição de PEO não causou mudança significativa no espectro, ao comparar com o espectro de MDMO-PPV Puro.

No espectro de absorção obtido para o filme de MDMO-PPV:PEO:TriLi, não observa-se mudança significativa do espectro de absorção, ao comparar com os outros espectros, apresentando pico máximo em torno de 499 nm.

### *3.3 Espectroscopia de Fluorescência (Emissão e Excitação)*

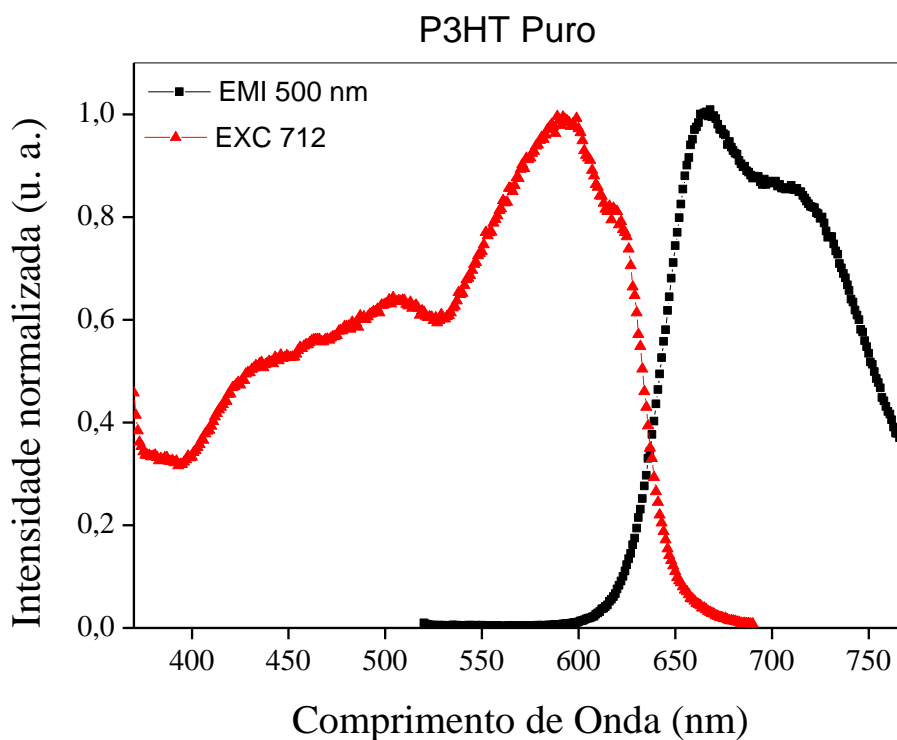
Adicionalmente aos estudos dos espectros de absorção no UV-Vis, medidas para a obtenção dos espectros de fluorescência (emissão e excitação) foram realizadas em filmes finos dos materiais puros (P3HT, PFO, MDMO-PPV) e das blendas (P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi), com o objetivo de identificar os comprimentos de onda associados à emissão de luz desses materiais e também determinar se a adição de PEO ou TriLi nas blendas afetam estas propriedades.

Os resultados obtidos para os espectros de fluorescência (emissão e excitação) estão apresentados nas Figuras 27, 29, 31, 33 a 35, e foram comparados com espectros encontrados na literatura para cada material estudado.

#### *3.3.1 Análise dos Espectros de Fluorescência (P3HT)*

Os espectros de Fluorescência (emissão/excitação) obtidos para os filmes de P3HT puro, P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10), estão ilustrados Figura 27. Os resultados obtidos para o P3HT Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [17, 20].

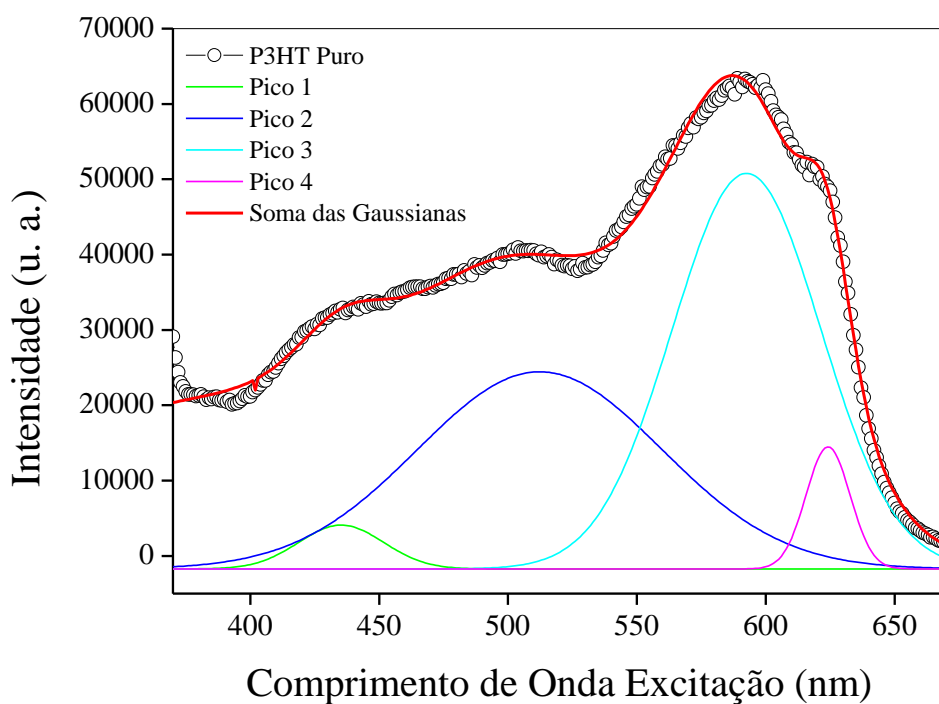




**Figura 27:** Espectros de emissão e excitação do filme fino de P3HT Puro.

Os espectros de emissão e excitação do filme de P3HT Puro apresentados na Figura 27, foi o resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 20. Os comprimentos de onda de excitação para obter o espectro de emissão foram em 400 nm, 450 nm e 500 nm. Os espectros obtidos possuem 2 bandas sobrepostas com máximos em torno de 667 nm e 712 nm.

Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro da Figura 25, estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação (Figura 27). Os comprimentos de onda foram 667 nm e 712 nm. Para a excitação nesses comprimentos de onda, observou-se 2 bandas sobrepostas com máximos em torno de 590 nm e 620 nm. Para melhor análise, foi realizada a deconvolução do espectro, que pode ser observado na Figura 28.



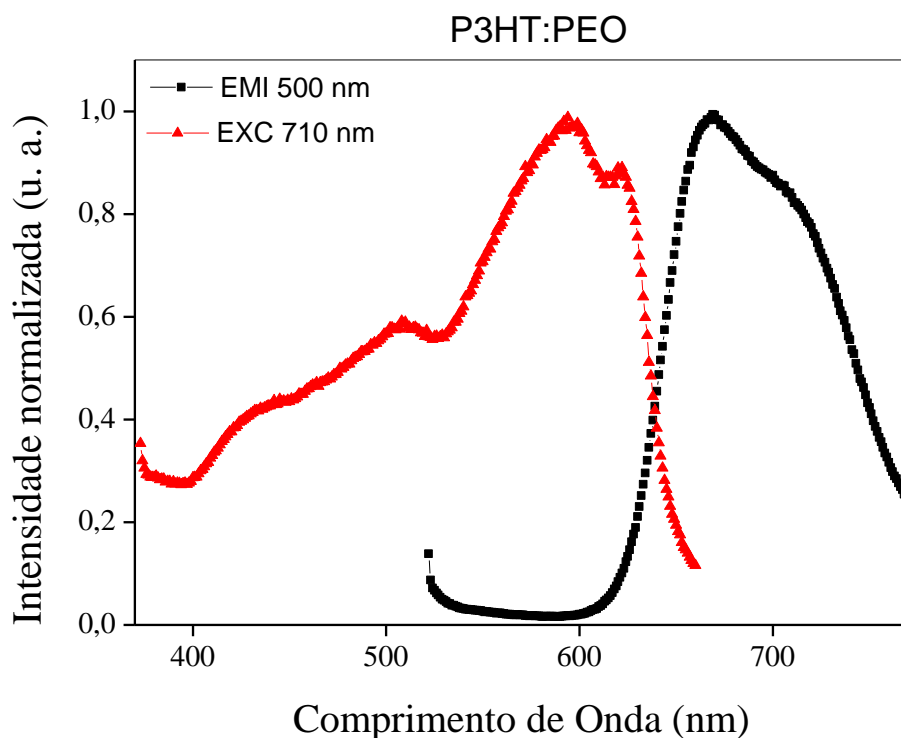
**Figura 28:** Deconvolução do espectro de excitação do filme fino de P3HT Puro.

A Figura 28 apresenta a deconvolução do espectro de excitação do P3HT Puro. Observa-se, a presença de 4 diferentes contribuições. Duas transições de maior ocorrência centrada em 592 nm (Pico 3) e 512 nm (Pico 2), evidenciadas pela altura e largura da gaussiana. Outras transições em torno de 624 nm (Pico 4) e a outra em 435 nm (Pico 1). Na Tabela 13, têm-se mais informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 13:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 28.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4
$\lambda_{\text{máx}}$	435	512	592	624
FWHM	38	111	67	20
Área	240031	3108080	3793800	346489

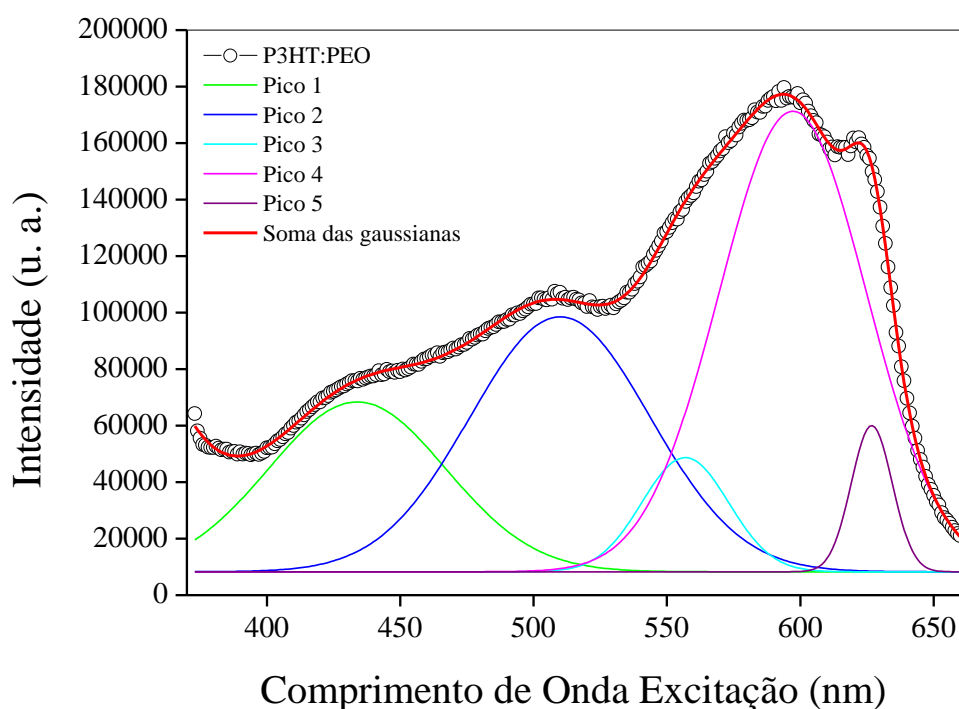
O espectro de emissão e excitação do filme de P3HT:PEO (1:1) apresentados na Figura 29, foi o resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 25.



**Figura 29:** Espectros de emissão e excitação do filme fino de P3HT:PEO.

Os comprimentos de onda de excitação foram de 400 nm, 450 nm, 500 nm, 600 nm, 620 nm. Para a excitação nos comprimentos de onda, observou-se 2 bandas sobrepostas com máximos em torno de 669 nm e 710 nm.

Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro de fluorescência (Figura 29), estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação da blenda de P3HT:PEO (Figura 29). Os comprimentos de onda foram em 669 nm e 710 nm e 720 nm. Para a excitação em 402 nm, observou-se 2 bandas sobrepostas com máximos em torno de 595 nm e 623 nm. Resultados análogos aos observados para os filmes de P3HT Puro. Para melhor análise, foi realizada a deconvolução do espectro, que pode ser observado na Figura 30.



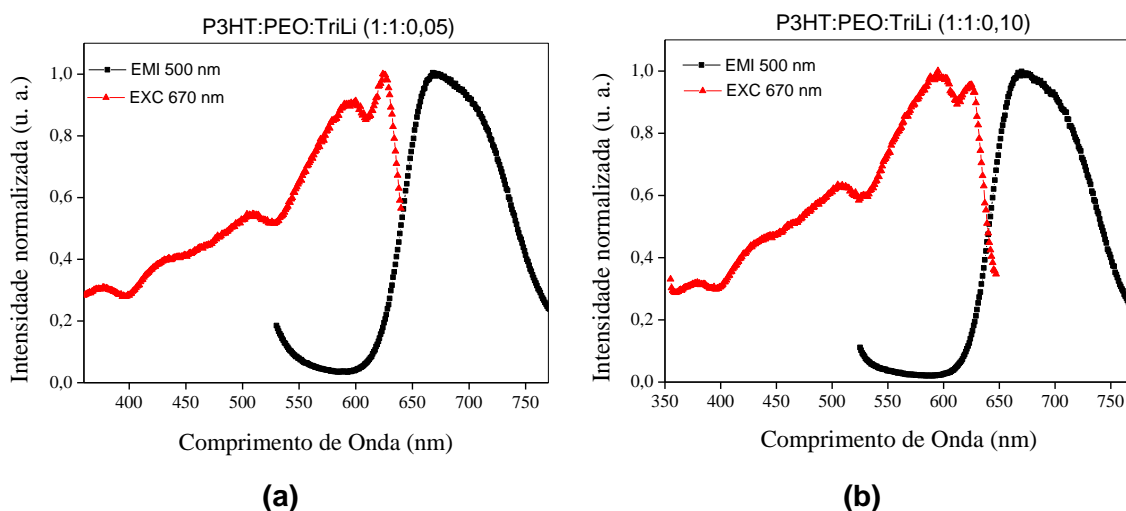
**Figura 30:** Deconvolução do espectro de excitação do filme fino de P3HT:PEO.

A Figura 30 apresenta a deconvolução do espectro de excitação do P3HT:PEO. Observa-se, a presença de 5 diferentes contribuições. Três transições de maior ocorrência centradas em 597 nm (Pico 4) e 509 nm (Pico 2) e 433 nm (Pico 1) evidenciadas pela altura e largura da gaussiana. Outras transições em torno de 626 nm (Pico 5) e a outra em 556 nm (Pico 3). Na Tabela 14, têm-se mais informações obtidas da deconvolução do espectro.

**Tabela 14:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 30.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	433	509	556	597	626
FWHM	88	79	38	65	18
Área	5013405	7648632	1647954	11293666	998690

O espectro de emissão e excitação do filme de P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) apresentados na Figura 31, foi excitado em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 20.



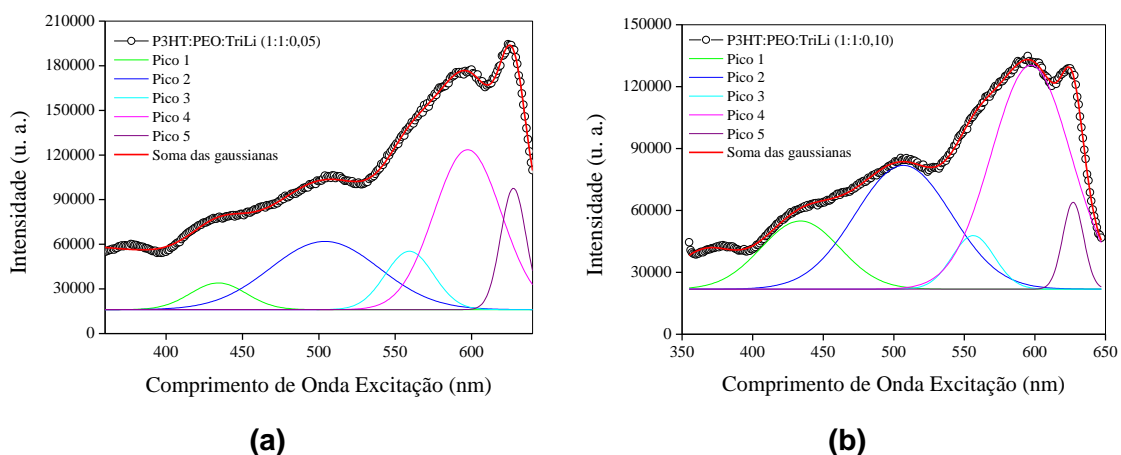
**Figura 31:** Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de P3HT:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10.

Os espectros de emissão e excitação do filme de P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05 e 1:1:0,10), apresentados na Figura 31, foi o resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 20. Os comprimentos de onda de excitação foram de 400 nm, 450 nm, 500 nm, 600 nm, 620 nm. Para a excitação nesses comprimentos de onda observou-se 1 banda larga com máximo em torno de 670 nm.

Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro de fluorescência (Figura 31(a),(b)) estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação da blenda de P3HT:PEO:TriLi (Figura 31(a),(b)). O comprimento de onda foi em 670 nm. Para a excitação em 670 nm, observou-se 2 bandas sobrepostas com máximos em torno de 596 nm e 625 nm.

Ao comparar os espectros de emissão P3HT:PEO:TriLi e P3HT Puro, observou-se mudanças significativas. No espectro de P3HT Puro tem-se a presença de 2 bandas em torno de 666 nm e 711 nm. Nessa mesma região, observa-se uma única banda em torno de 670 nm para a mistura. Para melhor

análise, foi realizada a deconvolução do espectro de excitação, que pode ser observado na Figura 32.



**Figura 32:** Deconvolução dos espectros de excitação filmes finos de P3HT:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10.

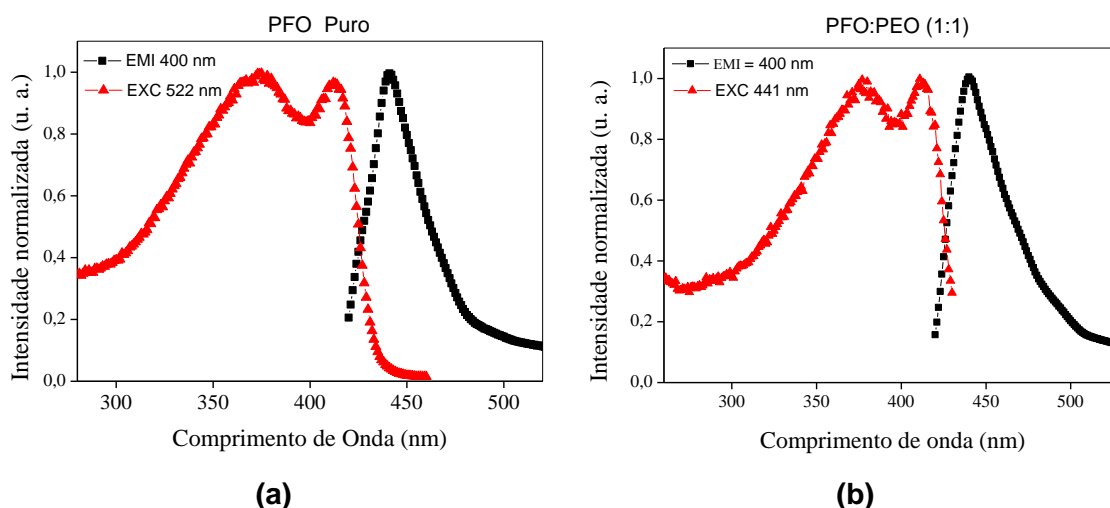
A Figura 32 apresenta a deconvolução do espectro de excitação do P3HT:PEO:TriLi. Observa-se, a presença de 5 diferentes contribuições. Três transições de maior ocorrência centradas em 627 nm (Pico 5) e 597 nm (Pico 4) e 556 nm (Pico 3) evidenciadas pela altura e largura da gaussiana. Outras transições em torno de 509 nm (Pico 2) e a outra em 433 nm (Pico 1). Outro ponto a ser observado da Figura(b) em relação à Figura(a), é em relação a mudança na intensidade das bandas. Na Tabela 15, têm-se mais informações obtidas da deconvolução dos espectros.

**Tabela 15:** Dados referentes ao filme fino apresentado na Figura 32.

		<b>Pico 1</b>	<b>Pico 2</b>	<b>Pico 3</b>	<b>Pico 4</b>	<b>Pico 5</b>
P3HT:PEO: TriLi (1:1:0,05)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	433	509	556	597	627
	FWHM	88	79	38	65	18
	Área	5013405	7648632	1647954	11293666	998690
P3HT:PEO: TriLi (1:1:0,10)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	433	506	556	597	627
	FWHM	65	80	35	66	17
	Área	2308280	5128563	976088	7635720	776211

### 3.3.2 Análise dos Espectros de Fluorescência (PFO)

Os espectros de Fluorescência (emissão/excitação) obtidos para os filmes de PFO Puro e PFO:PEO (1:1) estão ilustrados Figura 33; os de PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05) e PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10) estão ilustrados Figura 34. Os resultados obtidos para o PFO Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [30].



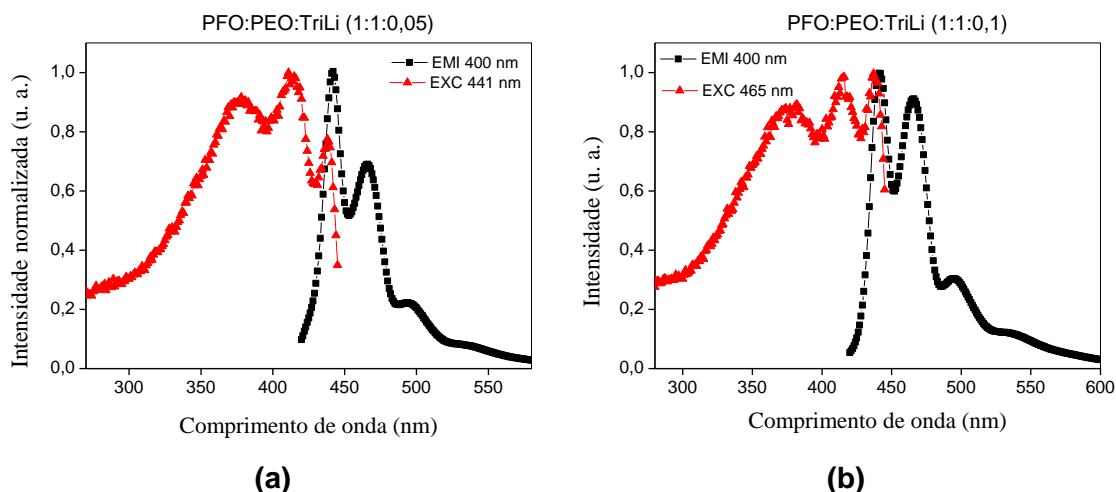
**Figura 33:** Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de (a) PFO Puro e (b) PFO:PEO.

Os espectros de emissão e excitação apresentado na Figura 33(a) do filme fino de PFO Puro e Figura 33(b) PFO:PEO, foram o resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 25. Os comprimentos de onda de excitação foram de 350 nm, 375 nm e 400 nm. Para todos os comprimentos de onda de excitação, observou-se uma única banda de emissão com máximo em torno de 441 nm e uma outra banda bem menos intensa em torno de 522 nm.

Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro de fluorescência (Figura 33), estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação do PFO (Figura 33(a)). Os comprimentos de onda foram em 441 nm e 522 nm. Para a excitação em 441 nm e 522 nm observou-se uma banda com máximo de excitação em torno de 375 nm e 412 nm.

Os espectros de emissão e excitação dos filmes de PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05 e 1:1:0,10) apresentados na Figura 34, foi o resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 25.





**Figura 34:** Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de PFO:PEO:TriLi (a) 1:1:0,05 e (b) 1:1:0,10.

Os comprimentos de onda de excitação foram de 350 nm, 375 nm e 400 nm. Para os comprimentos de onda excitados, observou-se 3 bandas bem definidas com máximos em torno de 442 nm, 466 nm e 493 nm e uma pequena banda em torno de 534 nm.

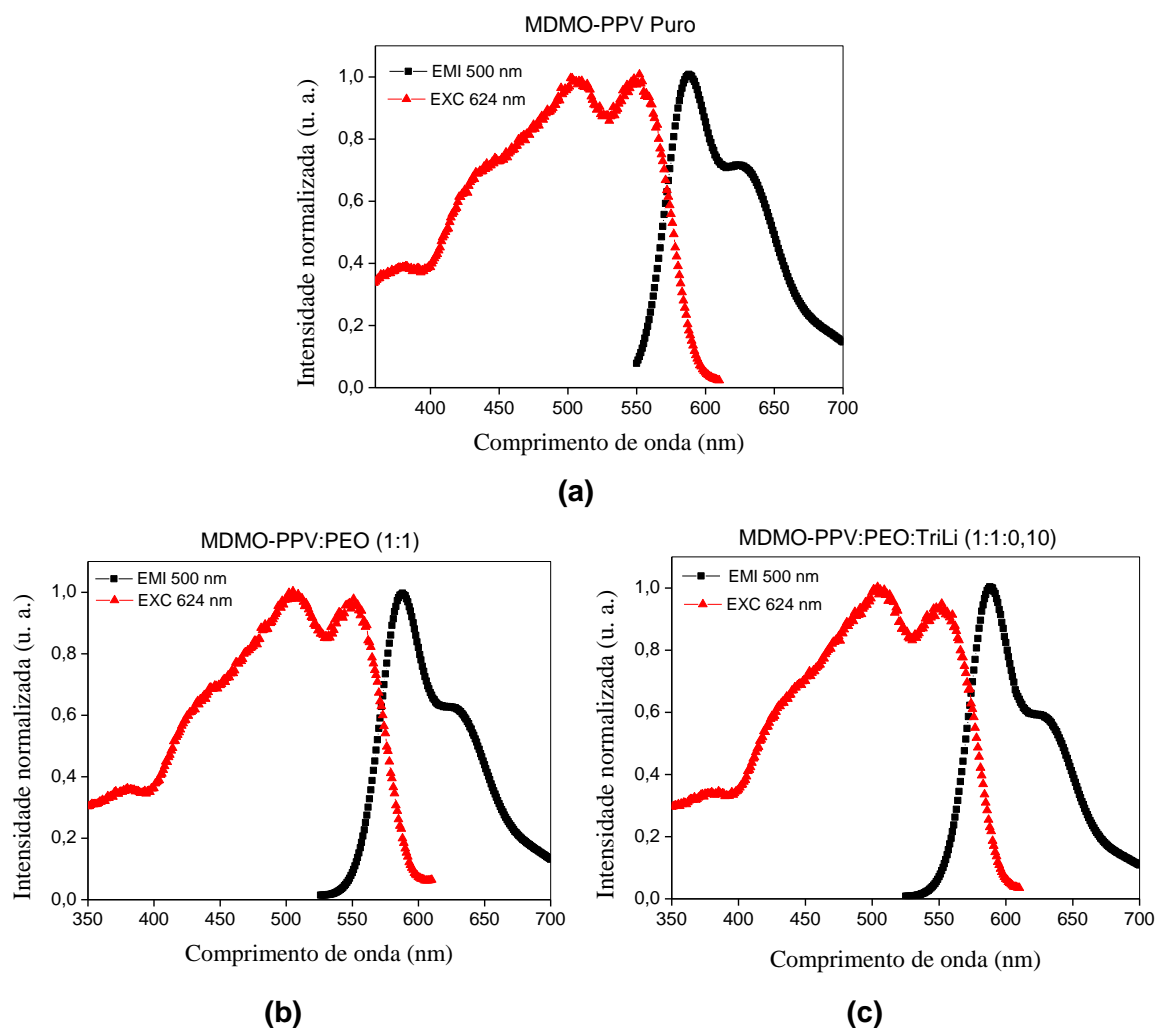
Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro de fluorescência (Figura 34), estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação do PFO:PEO:TriLi (Figura 34). Os comprimentos de onda foram em 442 nm, 466 nm, 493 nm e 534 nm. Para a excitação em 442 nm observou-se 2 bandas com máximos em torno de 376 nm e 413 nm. Já para os outros comprimentos de onda, observou-se 3 bandas com máximos em torno de 376 nm, 413 nm e 438 nm.

### 3.3.3 Análise dos Espectros de Fluorescência (MDMO-PPV)

Os espectros de Fluorescência (emissão/excitação) obtidos para os filmes de MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO (1:1) e MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10) estão ilustrados Figura 35. Os resultados obtidos para o MDMO-PPV Puro estão de acordo com o encontrado na literatura [31].

Os espectros de emissão e excitação dos filmes de MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO e de MDMO-PPV:PEO:TriLi, apresentado na Figura 35, foi o

resultado da excitação do material em comprimentos de onda antes e após o máximo de absorção observado na Figura 26.



**Figura 35:** Espectros de emissão e excitação dos filmes finos de (a) MDMO-PPV Puro (b) MDMO-PPV:PEO e (c) MDMO-PPV:PEO (1:1:0,10).

Os comprimentos de onda de excitação foram de 450 nm, 500 nm e 560 nm. Para os comprimentos de onda de excitação, observou-se 2 bandas com máximo em torno de 588 nm e em torno de 624 nm.

Após identificar os comprimentos de onda associados ao máximo de emissão no espectro de fluorescência (Figura 35), estes foram empregados como comprimentos de onda de excitação para obtenção do espectro de excitação do MDMO-PPV Puro e de MDMO-PPV:PEO (Figura 35). Os comprimentos de onda foram em 588 nm e 624 nm. Para a excitação em 588

nm e 624 nm observou-se 2 bandas principais de excitação em torno de 506 nm e 550 nm.

# Capítulo 4 – Caracterização

## Elétrica

---

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização elétrica de dispositivos eletroluminescentes poliméricos. Nos dispositivos fabricados, foram realizadas as caracterizações elétricas e de luminescência em regimes de excitação estacionária (D. C.) e alternada (A. C.). Foram fabricados dispositivos apenas com o polímero luminescente (PLEDs); com polímero luminescente e polímero transportador de íons; e com polímero luminescente e o polieletrólito (LECs).

### *4.1 Caracterização inicial: Medidas de espessura*

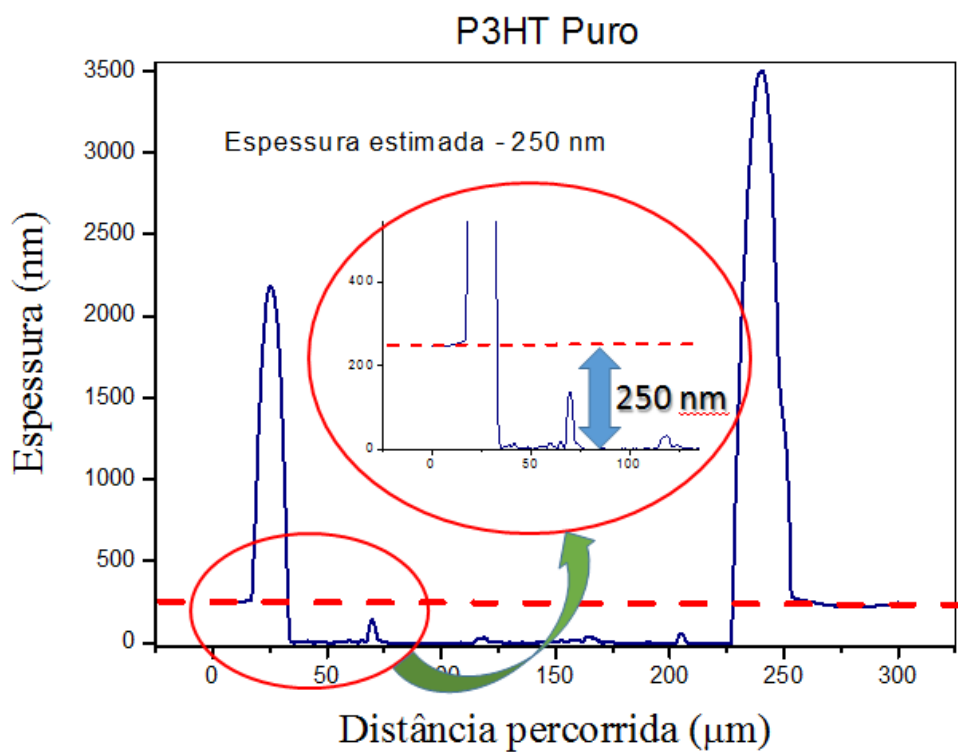
Um dos parâmetros que podem influenciar a eficiência dos dispositivos PLECs produzidos é a espessura das camadas do filme formado. Os filmes finos produzidos tiveram suas espessuras determinadas de acordo com os ensaios de perfilometria. Tais medidas foram realizadas com base na medida do perfil lateral dos filmes.

As medidas de espessura foram realizadas nos filmes finos dos materiais puros (PEO, P3HT, PFO, MDMO-PPV) e das blendas (PEO:TriLi, P3HT:PEO, P3HT:PEO:TriLi, PFO:PEO, PFO:PEO:TriLi, MDMO-PPV:PEO, MDMO-PPV:PEO:TriLi).

#### *4.1.1 Perfilometria*

A espessura dos filmes foi determinada a partir da análise do gráfico de perfil, conforme ilustrado na Figura 36. Os picos observados no gráfico devem ser desprezados nesta análise, e indicam apenas um “levantamento” das bordas das camadas do filme onde o um “risco” foi realizado no filme de modo a remover parte do filme, expondo o substrato.

A espessura foi obtida como o resultado da diferença entre os dois patamares ilustrados em detalhes na Figura 36. Os patamares laterais são do filme e o patamar central seria a superfície do substrato exposto.



**Figura 36:** Esquema para medida de espessura do filme fino de P3HT Puro.

Os resultados obtidos para os diferentes filmes produzidos estão apresentados na Tabela 16. Os valores apresentados são referentes a uma única medida de perfil, realizada em uma única região do filme.

**Tabela 16:** Dados de espessura das amostras obtidas a partir das análises de perfilometria

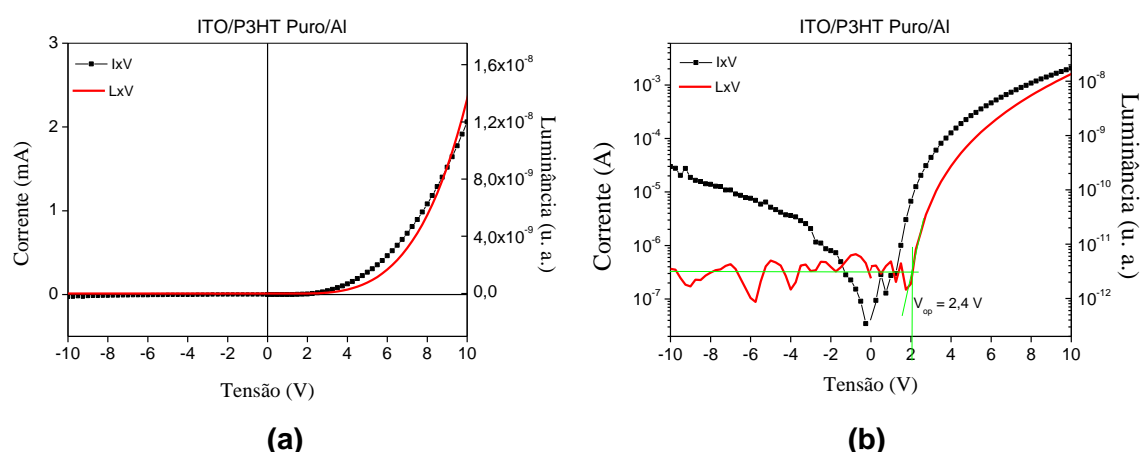
<b>Filmes Finos</b>	<b>Espessura</b>
P3HT Puro	250 nm
P3HT:PEO (1:1)	600 nm
P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05)	600 nm
P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10)	450 nm
PFO Puro	500 nm
PFO:PEO (1:1)	800 nm
PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05)	700 nm
PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10)	400 nm
MDMO-PPV Puro	300 nm
MDMO-PPV:PEO (1:1)	600 nm
MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10)	500 nm

Dos resultados obtidos, vemos que todos os filmes apresentaram espessuras submicrométricas, o ideal para filmes finos aplicados a dispositivos eletrônicos.

## 4.2 Caracterização elétrica em regime D.C.

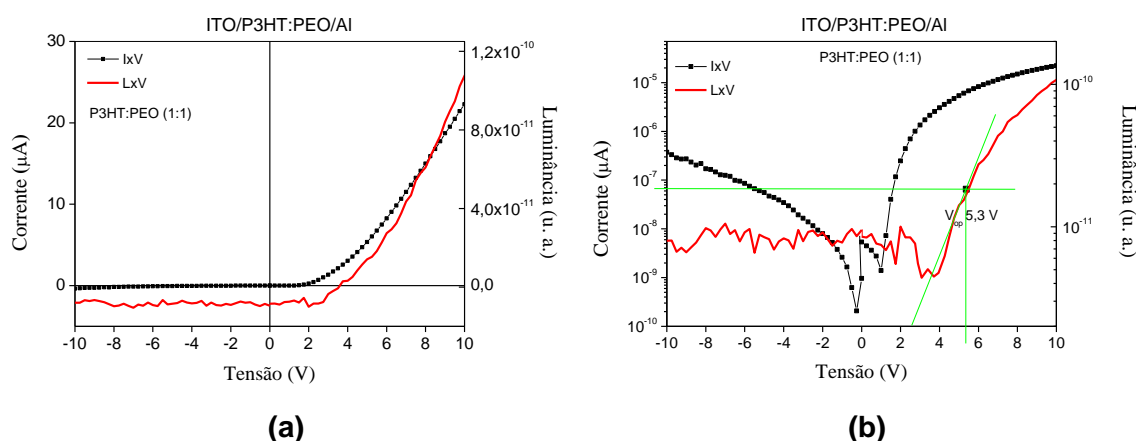
Neste estudo, os dispositivos foram submetidos a uma tensão elétrica estacionária e a corrente elétrica que passa pelo material foi medida em um vasto intervalo de valores, analisando assim a dependência da corrente elétrica no material em função da tensão aplicada ( $I \times V$ ). Simultaneamente, a luminância da amostra foi investigada indiretamente, tomando como base a resposta ( $I \times V$ ) obtida por um fotodiodo de silício.

Os resultados são apresentados nas Figuras 14, 15, 16 e 17, apresentam o comportamento da corrente em função da tensão aplicada aos dispositivos de P3HT Puro, P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10), respectivamente. Para todos os dispositivos pode-se observar o crescimento da corrente ao aplicar tensões positivas ( $V > 0$ ). Tanto para os dispositivos PLEDs quanto para as LECs foi possível observar suas curvas características. Para tensões negativas ( $V < 0$ ), observou-se que o valor da corrente é muito inferior ao comparar com o valor da corrente para tensões positivas ( $V > 0$ ). A curva apresenta aumento da corrente para qualquer valor de  $V$ . A tensão de operação ( $V_{op}$ ) do dispositivo refere-se ao momento em que a corrente passa a aumentar rapidamente. E também coincide com o início da luminância do dispositivo.



**Figura 37:** Curvas  $I \times V$  obtidas da amostra F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, com espessura do filme de 250 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

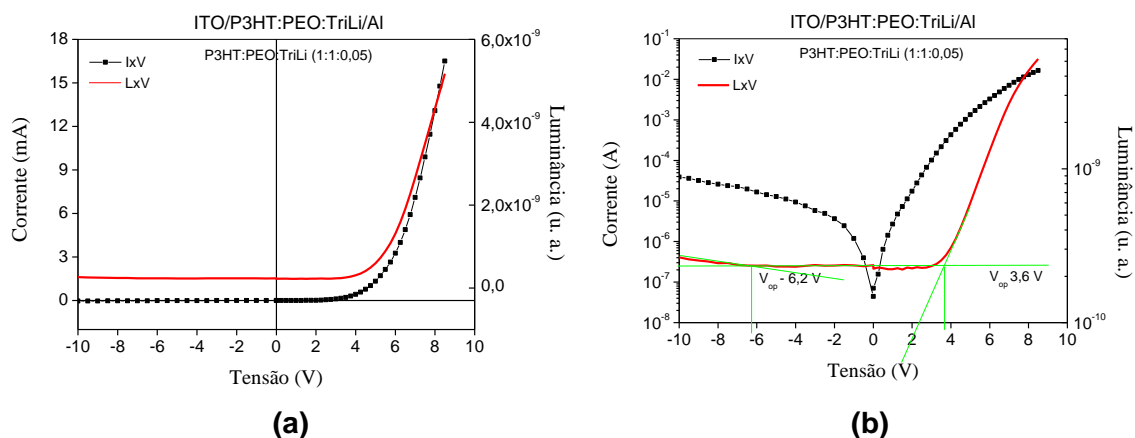
Para o dispositivo PLED feito com P3HT Puro, na curva  $I \times V$  característica apresentada na Figura 37(a), ao aplicar 10 V obteve-se a corrente em torno de 2 mA e na Figura 37(b), verifica-se a tensão de operação em 2,4 V. Essa melhor resposta do dispositivo para tensões positivas ( $V > 0$ ), está relacionado com o modo de funcionamento do PLED. Na Figura 37(b), observa-se o fator de retificação na curva  $I \times V$ , de duas ordens de grandeza, aproximadamente.



**Figura 38:** Curvas  $I \times V$  obtidas da amostra C1 – ITO/P3HT:PEO (1:1)/Al, com espessura do filme de 600 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

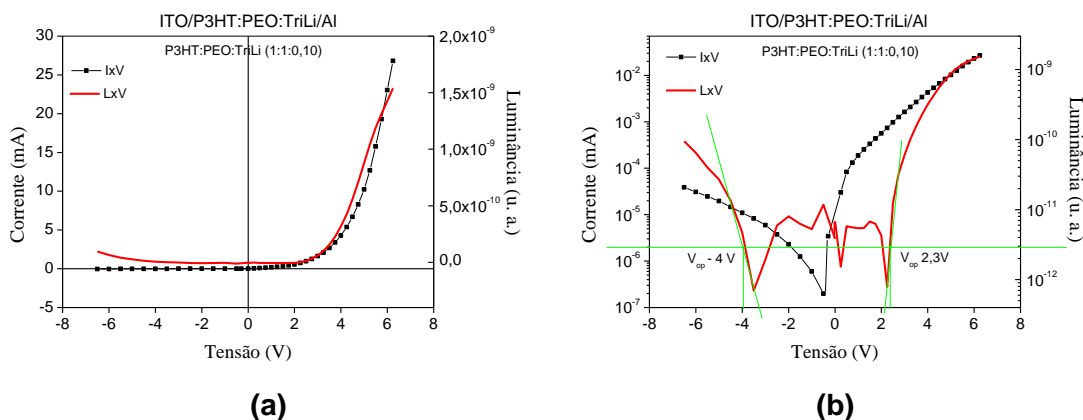
Para o dispositivo feito com (P3HT:PEO), na curva  $I \times V$  característica apresentada na Figura 38(a), observa-se a resposta característica do dispositivo. Observa-se aqui o mesmo modo de operação apresentado da Figura 37. Aplicando a faixa de tensão de -10 V a 10 V, obteve-se um aumento na tensão de operação para 5,3 V (Figura 38(b)). Ao comparar com os resultados obtidos para o dispositivo feito com P3HT Puro (Figura 37(b)), observa-se uma queda no desempenho do dispositivo, apresentando corrente em torno de 20  $\mu\text{A}$  para tensão aplicada em 9 V. Ainda na Figura 38(b), observa-se o fator de retificação na curva  $I \times V$ , mantendo-se com duas ordens de grandeza. A adição do polímero condutor iônico na blenda fez com que o dispositivo perdesse sua eficiência.





**Figura 39:** Curvas obtidas da amostra F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), com espessura do filme de 600 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

Para o dispositivo LEC feito com (P3HT:PEO:TriLi-1:1:0,05), a curva  $I \times V$  característica apresentada na Figura 39(a), observa-se a resposta do dispositivo. A faixa de tensão aplicada foi de -10 V a 8 V, obtendo o crescimento da corrente para tensões positivas aplicadas, e com luminância tanto para tensões positivas, quanto para negativas. Obtém para 8 V a corrente em torno de 15 mA. Essa melhor resposta do dispositivo para tensões positivas ( $V > 0$ ) e melhor desempenho ao se comparar com os resultados apresentados para PLED, está relacionado com o modo de funcionamento da LEC. Devido ao processo de dopagem eletroquímica, a qual permite a formação de uma camada de íons próxima aos eletrodos, o que resulta numa maior condutividade. Para tensões inferiores a tensão de operação ( $V_{op}$ ), a corrente registrada é devido ao movimento dos portadores de cargas eletrônicas. Na Figura 39(b), observando a curva de luminância tem-se a tensão de operação em torno de - 6,2 V (para tensões negativas) e 3,6 V (para tensões positivas). Ainda na Figura 39(b), observa-se o fator de retificação na curva  $I \times V$  com duas ordens de grandeza.

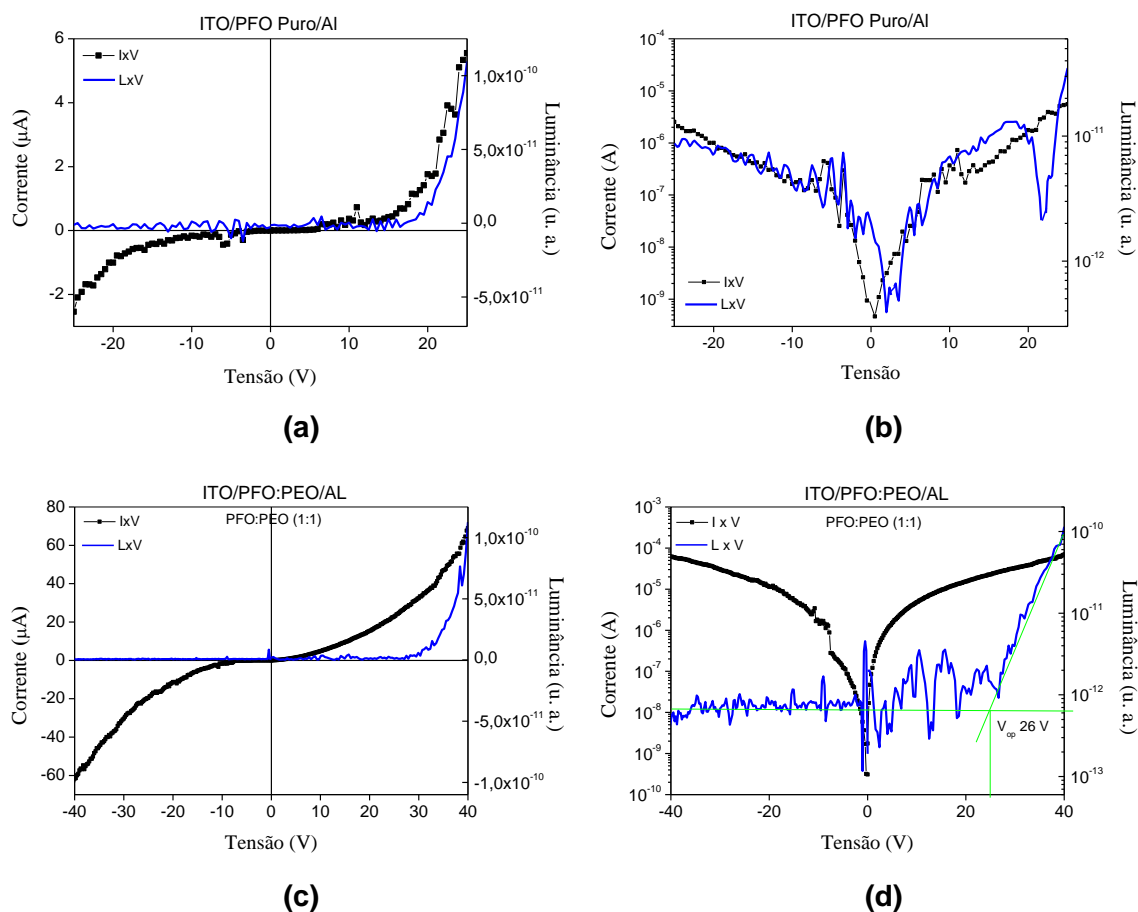


**Figura 40:** Curvas obtidas da amostra M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10), com espessura do filme de 450 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

Para o dispositivo LEC feito com (P3HT:PEO:TriLi-1:1:0,10), a curva I x V característica apresentada na Figura 40(a), observa-se a resposta do dispositivo, já descrita na Figura 39. A faixa de tensão aplicada foi de - 6 V a 6 V, obtendo o crescimento da corrente para tensões positivas aplicadas e com luminância tanto para tensões positivas, quanto para negativas. Obtém para 6V a corrente em torno de 25 mA. Na Figura 40(b), da curva de luminância obtém-se a tensão de operação em torno de - 4 V (para tensões negativas) e 2,3 V (para tensões positivas). Ainda na Figura 40(b), observa-se o fator de retificação na curva I x V, com duas ordens de grandeza.

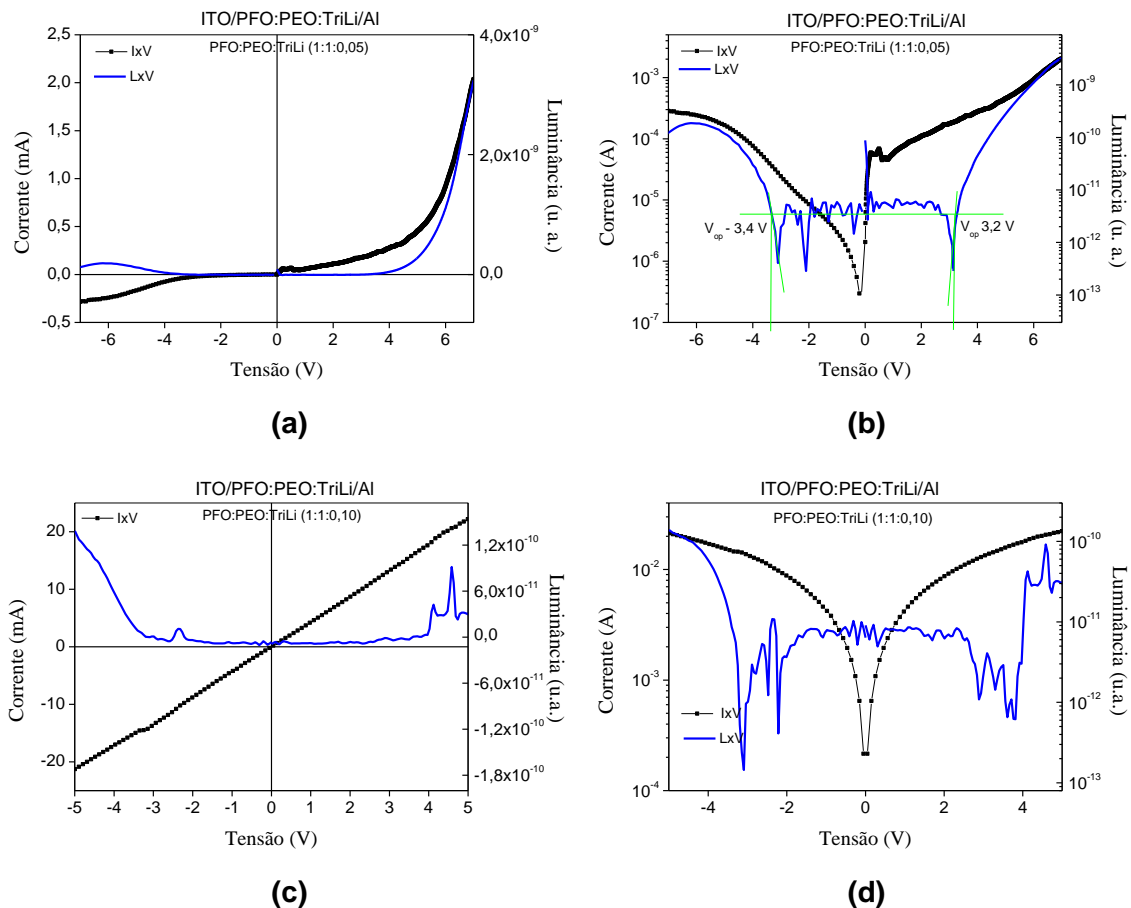
O mesmo procedimento realizado com os dispositivos feitos com P3HT, foi realizado com outros dois tipos de polímeros PFO e MDMO-PPV.

Os resultados apresentados nas Figuras 41 e 42, apresentam o comportamento da corrente em função da tensão aplicada dos dispositivos de PFO Puro, PFO:PEO (1:1), PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05) e PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10), respectivamente.



**Figura 41:** Curvas  $I \times V$  obtida da amostra G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, com espessura do filme de 500 nm e referentes à amostra F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), com espessura do filme de 800 nm. (a),(c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log

Para os dispositivos PLED feito com (PFO Puro) e (PFO:PEO), na curva  $I \times V$  característica apresentada na Figura 41(a),(c), aplicou-se uma faixa de tensão de -25 V a 25 V e de -40 V a 40 V, respectivamente. Observa-se maior crescimento da corrente quando se aplica tensões positivas para os dois dispositivos; e a luminância apresentada para ambos, só aparece no modo direto, ou seja, para  $V > 0$ . Para o dispositivo da Figura 41(a), obteve-se para 25 V a corrente em torno de 5,5  $\mu\text{A}$ . Para o dispositivo da Figura 41(c), obteve-se para 40 V a corrente em torno de 80  $\mu\text{A}$ . Para ambos dispositivos não houve fator de retificação. Na Figura 41(d), da curva da luminância obtém-se a tensão de operação em torno de 26 V.

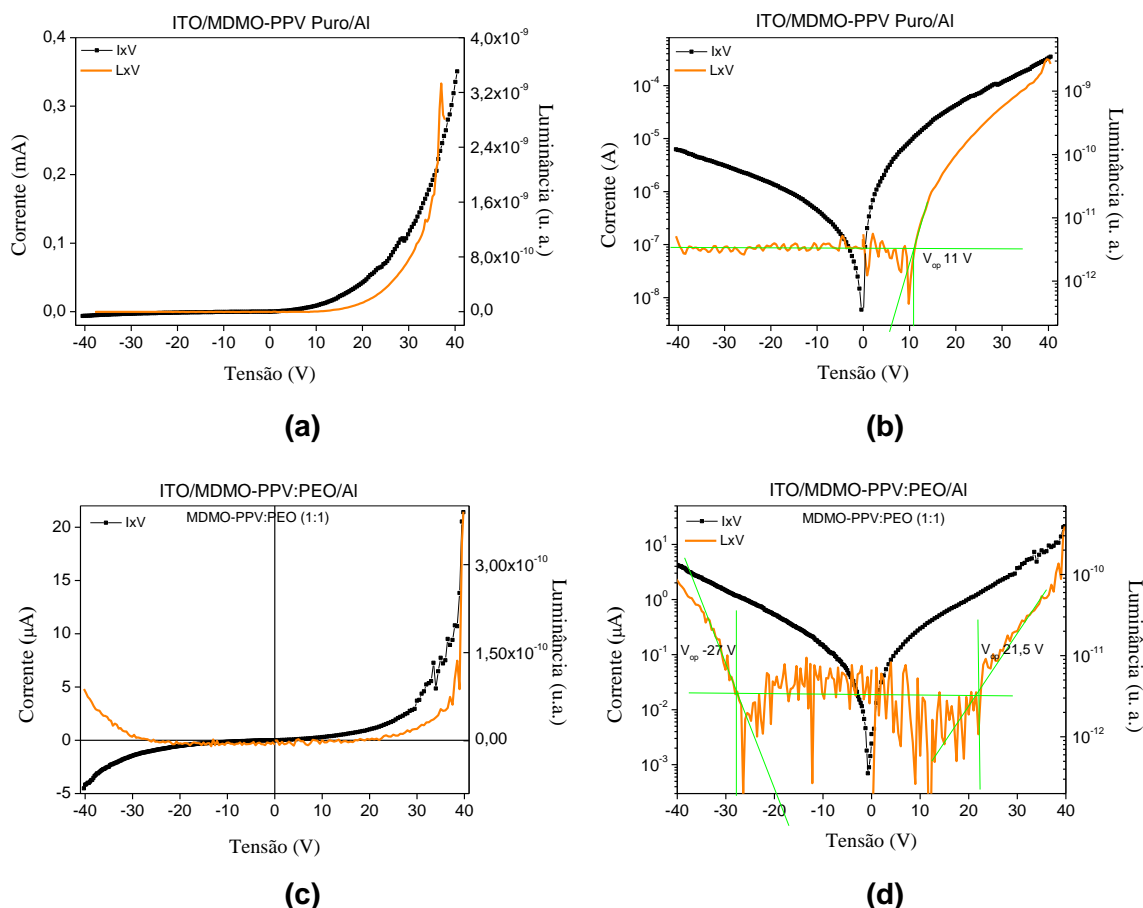


**Figura 42:** Curvas referentes à amostra F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), com espessura do filme de 700 nm e à amostra P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10), com espessura do filme de 400 nm. (a),(c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

Para os dispositivos LEC feito com (PFO:PEO:TriLi-1:1:0,05) e (PFO:PEO:TriLi-1:1:0,10), a curva  $I \times V$  característica apresentada na Figura 42(a),(c), aplicou-se uma faixa de tensão de -7 V a 7 V e de - 5 V a 5 V, respectivamente. Para os resultados obtidos do dispositivo da Figura 42(a), obteve-se o crescimento da corrente para tensões positivas aplicadas, e com luminância do dispositivo. Obteve para 7 V a corrente em torno de 2 mA. Na Figura 42(b), da curva de luminância tem-se a tensão de operação em torno de - 3,4 V (para tensões negativas) e 3,2 V (para tensões positivas). Ainda na Figura 42(b), observa-se o fator de retificação de uma ordem de grandeza. Na Figura 42(c), ao aumentar a concentração de sal, o dispositivo apresenta curva linear, ou seja, um comportamento ôhmico.

Os resultados apresentados nas Figuras 43 e 44, descrevem o comportamento da corrente em função da tensão aplicada dos dispositivos de

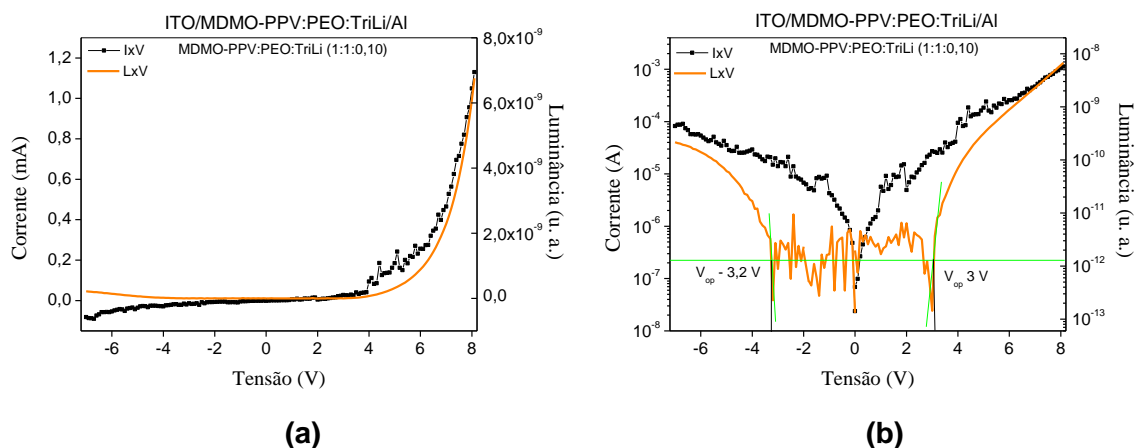
MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO (1:1) e MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10), respectivamente.



**Figura 43:** Curvas referentes à amostra F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, com espessura do filme de 300 nm; referentes à amostra F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al, com espessura do filme de 600 nm. (a), (c) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b),(d) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

Para os dispositivos PLED feito com (MDMO-PPV Puro e MDMO-PPV:PEO), a curva IxV característica apresentada na Figura 43(a),(c), aplicou-se uma faixa de tensão de -40V a 40V para ambos dispositivos. Para o dispositivo apresentado na Figura 43(a), obteve-se para 40 V a corrente em torno de 0,35 mA. Na Figura 43(b), observando a curva de luminância tem-se a tensão de operação em torno de 11 V. Ainda na Figura 43(b), observa-se o fator de retificação, em que varia em duas ordens de grandeza. Já para o dispositivo representado na Figura 43(c), obteve-se para 40 V a corrente em

torno de 20  $\mu\text{A}$ . Da Figura 43(d), obtem a tensão de operação ( $V_{op}$ ) de 21,5 V. Ainda na Figura 43(d), observou-se o fator de retificação, que apresenta pouco menos que uma ordem de grandeza.



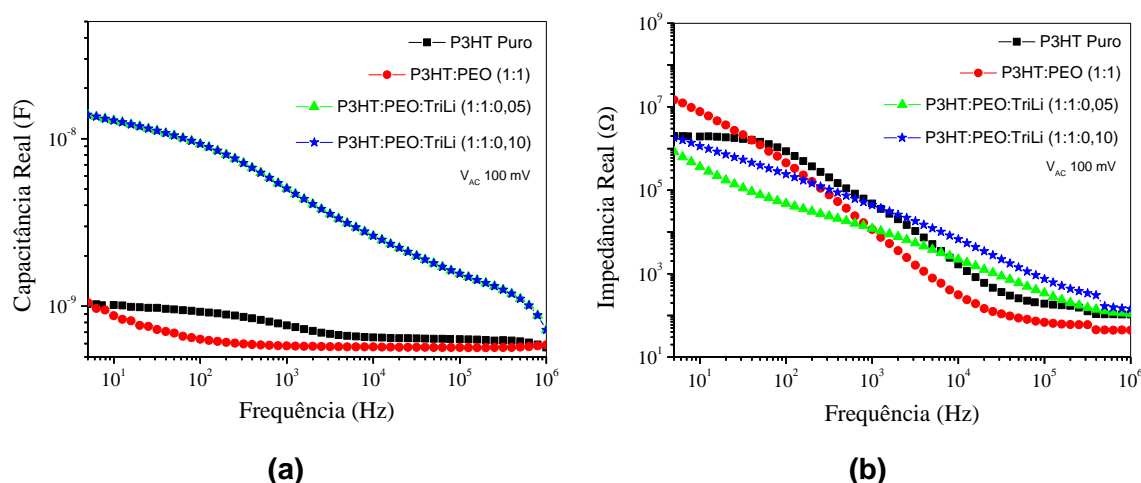
**Figura 44:** Curvas referentes à amostra C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al, com espessura do filme de 500 nm. (a) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala linear; (b) Corrente x Tensão e Luminância x Tensão em escala mono-log.

Para o dispositivo LEC feito com (MDMO-PPV:PEO:TriLi-1:1:0,10), a curva IxV característica apresentada na Figura 44(a), aplicou-se uma faixa de tensão de -6 V a 8 V, obtendo o crescimento da corrente para tensões positivas aplicadas, e com luminância tanto para tensões positivas, quanto para negativas. Obtém para 8V a corrente em torno de 1,12 mA. Na Figura 44(b), observando a curva de luminância tem-se a tensão de operação em torno de - 3,2 V (para tensões negativas) e 3 V (para tensões positivas). Ainda na Figura 44(b), observa-se o fator de retificação na curva IxV, com a variação para uma ordem de grandeza.

### 4.3 Caracterização elétrica em regime A.C: Espectroscopia de Impedância e Capacitância.

Neste estudo, os dispositivos foram submetidos a uma tensão elétrica alternada ( $V_{AC}$ ), em um intervalo de frequência de  $10^{-1}$  Hz a  $10^6$  Hz.

A Figura 45, representa o comportamento da capacitância e impedância em função da frequência, aplicado aos dispositivos com P3HT Puro, P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10).



**Figura 45:** Curvas referentes à amostra F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, C1 – ITO/P3HT:PEO/Al (1:1), F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real x Frequência em escala log-log. Com V<sub>AC</sub> aplicada de 100 mV

Os resultados apresentados na Figura 45(a) exibem as curvas características da Capacitância Real x Frequência. Para altas frequências têm-se valores de capacitância menores do que o observado para baixas frequências. Assim dos dispositivos com (P3HT Puro, P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10)), pode-se observar que a baixas frequências os valores para a capacitância aumentou ao adicionar o polieletrólito (PEO+TriLi). Isso é devido a presença de íons livres, que resulta num transporte iônico. Os valores das constantes dielétricas de todos os materiais foram descritos na Tabela 17.

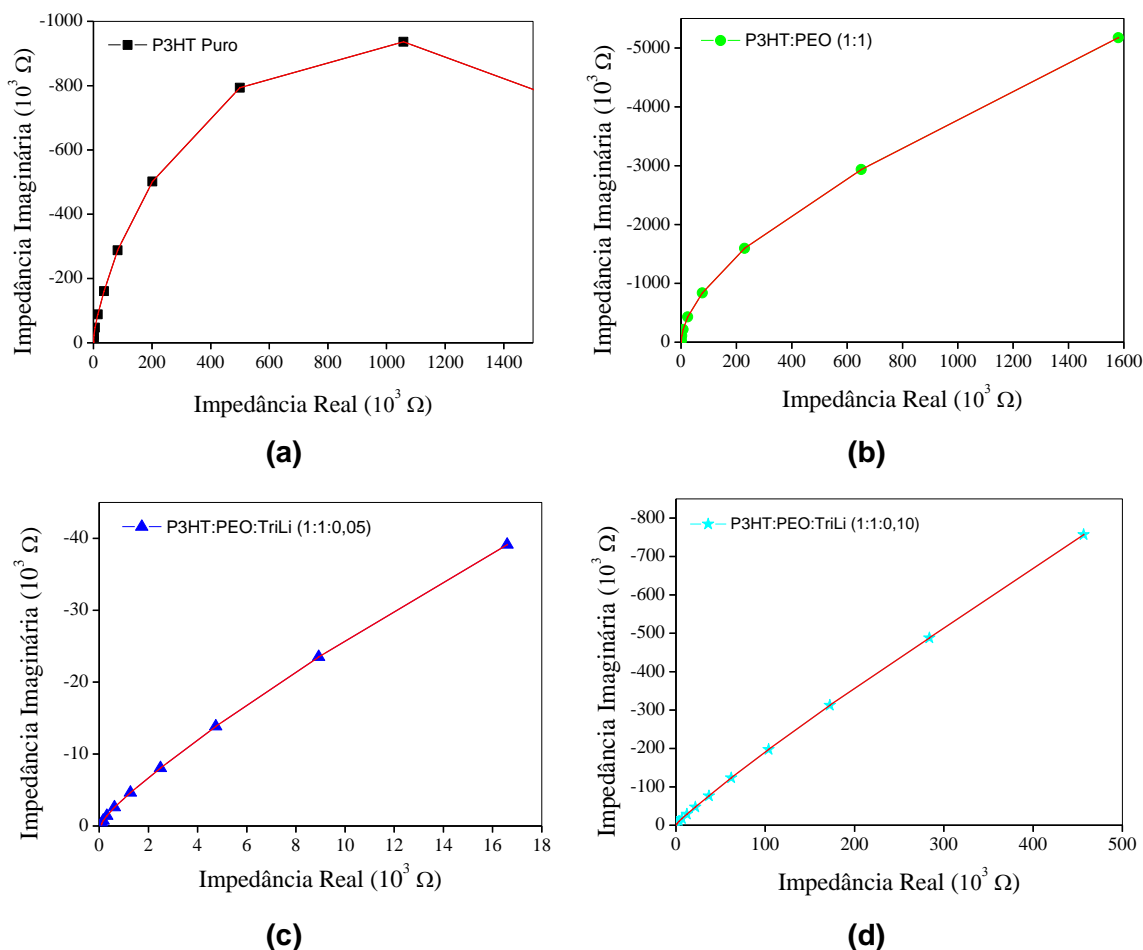
**Tabela 17:** Resultados obtidos para as constantes dielétricas.

Dispositivo	Espessura	Área	Frequência	K
ITO/P3HT Puro/Al	250 nm	9 mm <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	2
ITO/P3HT: PEO/Al (1:1)	600 nm	9 mm <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	4,3
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	600 nm	9 mm <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	11,5
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	450 nm	9 mm <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	3

Os resultados apresentados para a impedância na Figura 45(b), para altas frequências tem-se valores de impedância menores, do que observado para baixas frequências. Assim, dos dispositivos (P3HT Puro, P3HT:PEO (1:1), P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10)), pode-se observar a baixas frequências que os valores para a impedância diminui ao adicionar o polieletrólito (PEO+TriLi), fato que pode ser associado a possíveis efeitos de interfaces.

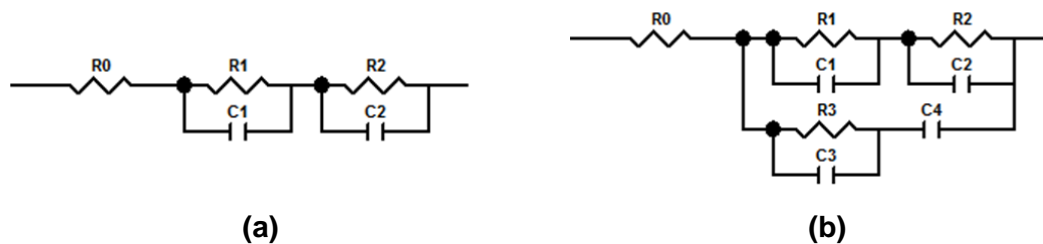
Dessas medidas realizadas por espectroscopia de Impedância, também é possível determinar os circuitos equivalentes presentes nesse processo e determinar os valores dos tempos de relaxação tanto referente à contribuição eletrônica quanto a contribuição iônica.





**Figura 46:** Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) F15 – ITO/P3HT (Puro)/Al, (b) C1 – ITO/P3HT:PEO/Al (1:1), (c) F25 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), (d) M3 – ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).

Da representação complexa, Figura 46, observou-se a presença de um só semi-círculo, e com a adição do Polieletrólito, houve o aumento do raio. Os resultados obtidos para os circuitos equivalentes (Ilustrado na Figura 24), desses dispositivos são apresentados na Tabela 18.



**Figura 47:** Circuitos equivalentes dos dispositivos (a) ITO/P3HT Puro/Al e ITO/P3HT:PEO/Al; (b) ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05) e ITO/P3HT:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).

Da Figura 47, observou-se que os dispositivos com P3HT Puro e com P3HT:PEO são compostos por 2 circuitos RC em série, apresentam 2 tempos de relaxação. Já para os dispositivos com P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,05) e P3HT:PEO:TriLi (1:1:0,10) são compostos por 3 circuitos RC, 2 em série e 1 em paralelo, apresentam 3 tempos de relaxação. Esses circuitos simulam a contribuição de cada elemento do sistema. O circuito RC (Figura (a)), composto por  $R_0$ ,  $R_1C_1$  e  $R_2C_2$  representa a contribuição do transporte eletrônico; já o circuito RC (Figura (b)), apresenta o circuito adicional em paralelo, composto por  $R_3C_3$  e  $C_4$ . Os elementos  $R_0$  representa o eletrodo,  $R_1C_1$  representa o volume da amostra,  $R_2C_2$  representa o transporte eletrônico,  $R_3C_3$  representa o transporte iônico e  $C_4$  é o bloqueante para íons.

**Tabela 18:** Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.

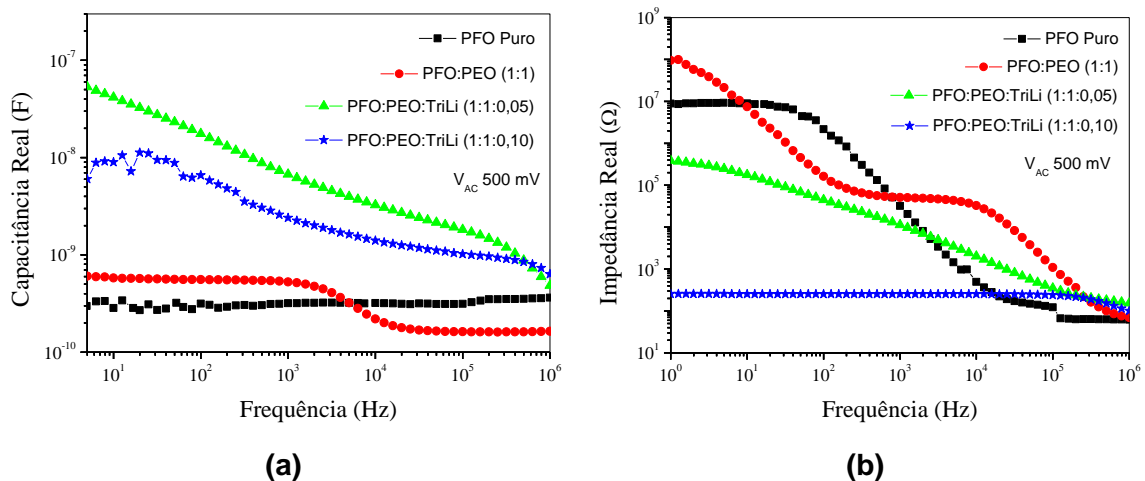
Dispositivo	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ (M $\Omega$ )	$C_1$ (nF)	$R_2$ (M $\Omega$ )	$C_2$ (nF)	$R_3$ (K $\Omega$ )	$C_3$ (nF)	$C_4$ (nF)
ITO/P3HT Puro/Al	200	1,9	0,95	0,05	2	-	-	-
ITO/P3HT: PEO/Al (1:1)	50	25	0,75	0,55	2,4	-	-	-
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	90	0,02	0,80	0,16	2,1	1,9	1,8	1,2
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	200	0,24	0,20	1,7	2,9	14	0,64	1

Dos circuitos equivalentes, obteve-se os valores do resistor e capacitor. Dessa forma, pode-se calcular os valores dos tempos de relação para cada circuito dos dispositivos. Os resultados foram apresentados na Tabela 19.

**Tabela 19:** Valores dos tempos de relaxação.

Dispositivo	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$ (ms)	$\tau_3$ ( $\mu$ s)
ITO/P3HT Puro/Al	1,8	0,1	-
ITO/P3HT: PEO/Al (1:1)	18,75	1,3	-
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	0,018	0,3	3,42
ITO/P3HT: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	0,049	4,9	9,05

A Figura 48, representa o comportamento capacitância e impedância em função da frequência, obtido dos dispositivos feitos com PFO Puro, PFO:PEO (1:1), PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05) e PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10).



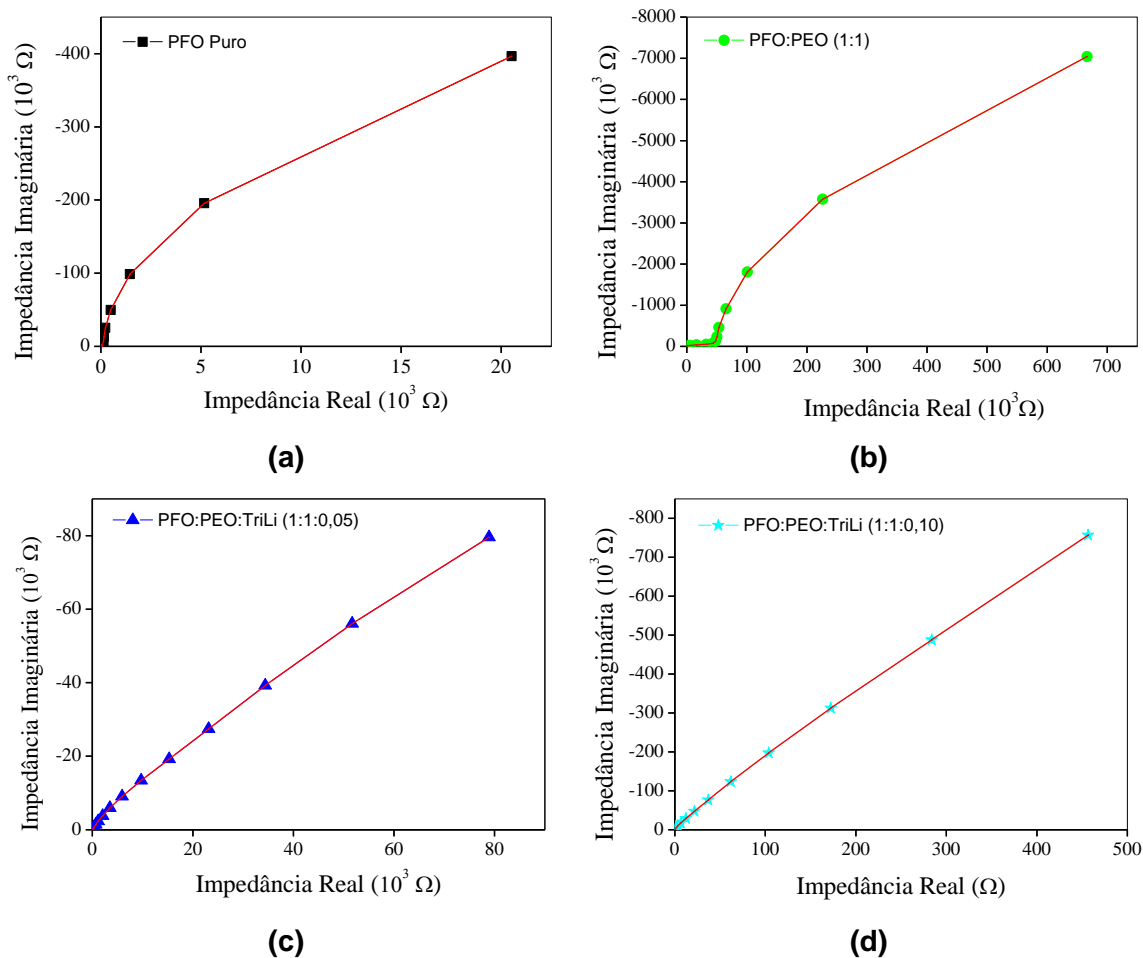
**Figura 48:** Curvas referentes à amostra G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05) e P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real em escala log-log. Com  $V_{AC}$  aplicada de 500 mV.

Os resultados apresentados na Figura 48(a), ilustra as curvas características da Capacitância Real x Frequência, para altas frequências tem-se valores de capacitância menores, do que visto para baixas frequências. Assim dos dispositivos com (PFO Puro, PFO:PEO (1:1), PFO:PEO:TriLi (1:1:0,05) e PFO:PEO:TriLi (1:1:0,10)), pode-se observar a baixas frequências que os valores para a capacitância aumentou ao adicionar o polieletrólito (PEO+TriLi). Mas, como já observado pelas curvas obtidas nas medidas I x V (Figura 41), o aumento na concentração de sal, deixou o dispositivo muito condutivo. Isso também pode ser observado na Figura 48(b), para as curvas de impedância. Os valores das constantes de todos os materiais foram descritos na Tabela 20.

**Tabela 20:** Resultados obtidos para as constantes dielétricas.

Dispositivo	Espessura (nm)	Área (mm <sup>2</sup> )	Frequência (Hz)	K
ITO/PFO Puro/Al	500	9	10 <sup>4</sup>	2
ITO/PFO: PEO/Al (1:1)	800	9	10 <sup>5</sup>	1,64
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	700	9	10 <sup>5</sup>	15,78
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	400	9	10 <sup>5</sup>	5,14

Dessas medidas realizadas por espectroscopia de Impedância, também é possível estabelecer os circuitos equivalentes que representem estes processos e estabelecer os valores dos tempos de relaxação tanto referente à contribuição eletrônica quanto a contribuição iônica.



**Figura 49:** Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) G1 – ITO/PFO (Puro)/Al, (b) F08 – ITO/PFO:PEO/Al (1:1), (c) F26 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,05), (d) P1 – ITO/PFO:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).

Da representação complexa, observou-se a presença de uma tendência a formação do semicírculo. Com a adição do Polieletrólito, deixou o semicírculo menos “curvada”. Os circuitos equivalentes estão ilustrados na Figura 47 e os resultados obtidos para os circuitos equivalentes são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21:** Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.

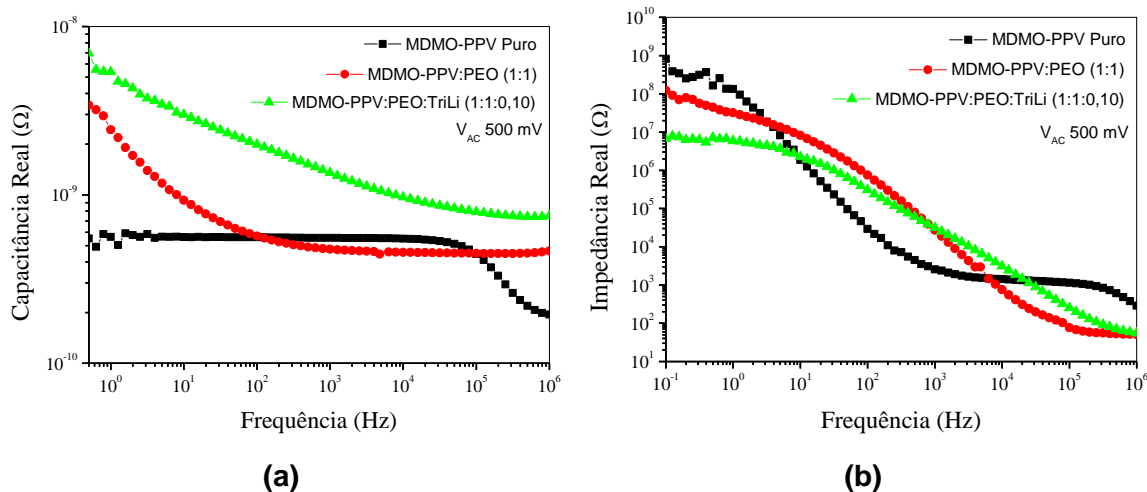
Dispositivo	R <sub>0</sub> (Ω)	R <sub>1</sub> (MΩ)	C <sub>1</sub> (nF)	R <sub>2</sub> (MΩ)	C <sub>2</sub> (nF)	R <sub>3</sub> (KΩ)	C <sub>3</sub> (nF)	C <sub>4</sub> (nF)
ITO/PFO Puro/Al	100	7,2	0,33	-	-	-	-	-
ITO/PFO: PEO/Al (1:1)	60	77	0,55	0,0490	0,22	-	-	-
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	200	0,0051	0,14	0,1655	3,4	32	2,2	17
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	90	0,00015	0,18	0,0000133	1,9	0,88	5,7	3,9

Dos circuitos equivalentes, obteve-se os valores do resistor e capacitor. Dessa forma, pode-se calcular os valores dos tempos de relação para cada circuito dos dispositivos. Os resultados foram apresentados na Tabela 22.

**Tabela 22:** Valores dos tempos de relaxação.

Dispositivo	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>
ITO/PFO Puro/Al	2,37 ms	-	-
ITO/PFO: PEO/Al (1:1)	42,3 ms	10,7 μs	-
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,05)	0,72 μs	0,34 ms	70,7 μs
ITO/PFO: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	27 ns	25 ns	5,03 μs

A Figura 50, representa o comportamento capacitância e da impedância em função da frequência, aplicado aos dispositivos feitos com MDMO-PPV Puro, MDMO-PPV:PEO (1:1), MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10).



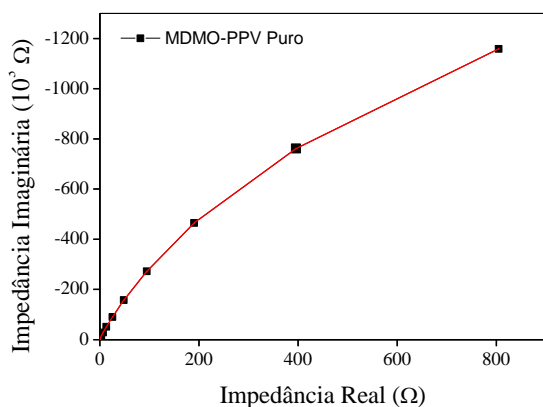
**Figura 50:** Curvas referentes à amostra F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1) e C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10). (a) Capacitância Real x Frequência em escala log-log; (b) Impedância Real em escala log-log. Com  $V_{AC}$  aplicada de 500 mV.

Dos resultados apresentados na Figura 50(a), as curvas características da Capacitância Real x Frequência, para altas frequências tem-se valores de capacitância menores, do que visto para baixas frequências. Assim dos dispositivos com (MDMO-PPV Puro, MDMO:PEO (1:1) e MDMO-PPV:PEO:TriLi (1:1:0,10)), observa-se o mesmo comportamento dos dados apresentados referente aos dispositivos feitos com P3HT, pode-se observar a baixas frequências que os valores para a capacitância aumentou ao adicionar o polieletrólito (PEO+TriLi). Da mesma forma, para a Figura 50(b), pode ser observado a diminuição da impedância a baixas frequências. Os valores das constantes de todos os materiais foram descritos na Tabela 23.

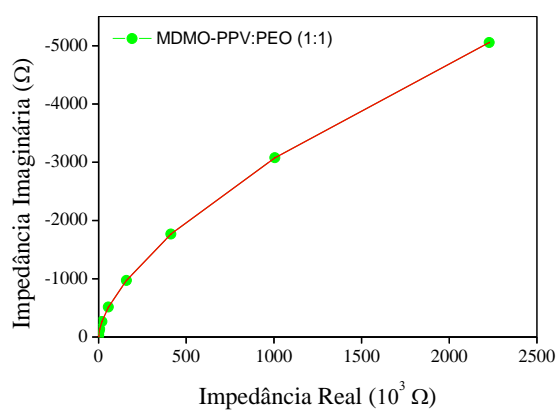
**Tabela 23:** Resultados obtidos para as constantes dielétricas.

Dispositivo	Espessura (nm)	Área (mm <sup>2</sup> )	Frequência (Hz)	K
ITO/MDMO-PPV Puro/Al	300	9	10 <sup>4</sup>	2
ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1)	600	9	10 <sup>5</sup>	3,38
ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	500	9	10 <sup>6</sup>	4,64

Dessas medidas realizadas pela espectroscopia de Impedância, também é possível chegar aos circuitos equivalentes presentes nesse processo e determinar os valores dos tempos de relaxação tanto referente à contribuição eletrônica quanto a contribuição iônica.

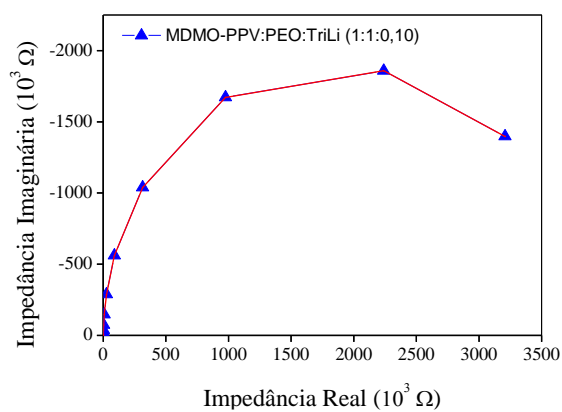


**(a)**



**(b)**





(c)

**Figura 51:** Representação complexa das componentes Impedância Imaginária x Impedância Real à amostra (a) F13 – ITO/MDMO-PPV Puro/Al, (b) F12 – ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1) e (c) C3 – ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10).

Da representação complexa, observou-se a formação de um semi-circulo ao adicionar o polieletrólito. Os procedimentos realizados com esses dispositivos foram os mesmos apresentados para os dispositivos feitos com P3HT e PFO, o circuito equivalente foi ilustrado na Figura 47. Os resultados obtidos para os circuitos equivalentes são apresentados na Tabela 24.

**Tabela 24:** Resultados obtidos para os circuitos equivalentes.

Dispositivo	$R_0$ ( $\Omega$ )	$R_1$ (M $\Omega$ )	$C_1$ (nF)	$R_2$ (M $\Omega$ )	$C_2$ (nF)	$R_3$ (K $\Omega$ )	$C_3$ (nF)	$C_4$ (nF)
ITO/MDMO-PPV Puro/Al	200	2,1	1,8	0,0340	1,5	-	-	-
ITO/MDMO-PPV:PEO/Al (1:1)	60	18	0,65	0,474920	1,6	-	-	-
ITO/MDMO-PPV:PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	80	2,7	0,17	1,0	0,7	0,973	4,4	0,3

Dos circuitos equivalentes, obteve-se os valores do resistor e capacitor. Dessa forma, pode-se calcular os valores dos tempos de relação para cada circuito dos dispositivos. Os resultados foram apresentados na Tabela 25.

**Tabela 25:** Valores dos tempos de relaxação.

Dispositivo	$\tau_1$ (ms)	$\tau_2$	$\tau_3$
ITO/MDMO- PPV Puro/Al	3,78	0,5 $\mu$ s	-
ITO/MDMO- PPV: PEO/Al (1:1)	11,7	0,76 ms	-
ITO/MDMO- PPV: PEO:TriLi/Al (1:1:0,10)	0,46	0,7 ms	4,28 $\mu$ s

# Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas futuras

---

Os dispositivos inicialmente testados com estrutura planar não foram possíveis de se obter, o que levou ao estudo de dispositivos com estrutura sanduíche.

Os filmes finos dos materiais utilizados nesses dispositivos passaram por várias medidas para caracterização óptica com o intuito de estudar as propriedades ópticas dos filmes produzidos. Os espectros de FTIR observados apresentaram mudanças significativas para todos os materiais estudados, como o aparecimento de bandas referente à adição de PEO, e a supressão de bandas ao adicionar o sal. Essas mudanças sugerem que ocorreram interações entre os polímeros e os íons do sal.

Os espectros de UV-Vis e Fluorescência observados para filmes com P3HT e PFO, apresentaram mudanças significativas como deslocamentos de bandas e aparecimentos de outras com a adição de polieletrólito. Por meio da deconvolução dos espectros para os filmes com P3HT, constatou-se a presença dessas bandas. Essas mudanças significativas não foram observadas nos espectros do filme com MDMO-PPV.

Das caracterizações ópticas, observou-se mudanças nos espectros, o que leva a pensar que também ocorrerá modificações nas propriedades elétricas. Assim, dos dispositivos produzidos a partir de filmes finos de P3HT observou-se que com a adição de sal ocorreu uma diminuição da tensão aplicada e aumento da corrente ao se comparar com o dispositivo com material puro, resultando na luminância com tensões de operação inferiores comparadas com os dispositivos sem adição de sal, e também apresentando respostas tanto para tensões positivas quanto para tensões negativas.

Para os dispositivos produzidos com PFO e MDMO-PPV ao adicionar sal, mesmo diminuindo as tensões aplicadas, a resposta das correntes e conseqüentemente da luminância não foram altas. Os dispositivos com PFO, ficaram ôhmicos com a adição máxima de sal. Com as medidas de capacitância e impedância foi possível obter valores para as constantes

dielétricas, os quais aumentaram com a adição de sal. Dos resultados de impedância, foi possível simular os circuitos RC equivalentes, e obter valores para os elementos do sistema e os valores dos tempos de relaxação para as contribuições eletrônicas e iônicas.

Medidas de impedância e capacitância adicionais foram realizadas, aplicando tensões DC, e também medidas de corrente em função do tempo (Ixt). Essas serão analisadas em trabalhos futuros.

# Referências

---

- [1] OLIVEIRA, H.P.M.; COSSIELLO, R.F.; ATVARIS, T.D.Z.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quimica Nova*, v. 29, n. 2, p. 277-286, 2006.
- [2] FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BRÉDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK, W. R.. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, v. 397, p. 121-128, 1999.
- [3] HUMMELGEN, I. A; ROMAN, L. S.; DE LIMA, J. R.. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros: ciência e tecnologia*, p. 55-63, 1998.
- [4] MEIER, S.B.; TORDERA, D.; PERTEGAS, A.; CARMONA, C.R.; ORTI, E.; BOLINK, H.J. Light-emitting electrochemical cells: recent progress and future prospects. *Materials Today*, v. 17, n. 5, p. 217-223, 2014.
- [5] PEI, Q.; YU, G.; ZHANG, C.; YANG, Y.; HEEGER, A.J. Polymer light-emitting electrochemical cells, v. 269, p. 1086-1088, 1995.
- [6] SHIEF, Y. T.; LIU, K. H.. Conformational changes of poly(ethylene oxide) in poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends by supercritical carbon dioxide. *Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics*, v. 42, 2479-2489, 2004.
- [7] CHIGOME, S.; ABIONA, A. A.; AJAO, J. A.; KANA, J. B.; GUERBOUS, L.; TORTO, N.; MAAZA, M. Synthesis and characterization of electrospun poly(ethylene oxide)/europium-doped. *International Journal of Polymeric Materials*, v. 59, p. 863–872, 2010.
- [8] MOTAUNG, D. E.; MALGAS, G. F.; A,\* , ARENDSE, C. J.; MAVUNDLA, S. E.; KNOESEN, D. Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 116, p. 279–283, 2009.
- [9] KHAN, M. T.; KAUR,A.; DHAWAN, S. K.; CHAND, S. In-Situ growth of cadmium telluride nanocrystals in poly(3-hexylthiophene) matrix for photovoltaic application. *Journal Of Applied Physics*, v. 110, p. 044509-1- 044509-7, 2011.

- [10] TAMANAI, A.; BECK, S.; PUCCI, A. Mid-infrared characterization of thiophene-based thin polymer films. *Displays*, v. 34, p. 399-405, 2013.
- [11] YANG, G. Z.; WU, M.; LU, S.; WANG, M.; LIU, T.; HUANG, W. Thermooxidative stability of spectra of fluorene-based copolymers. *Polymer*, v. 47, p. 4816–4823, 2006.
- [12] SINGH, A.; BEZUIDENHOUT, M.; WALSH, N.; BEIRNE, J.; FELLETTI, R.; WANG, S.; FITZGERALD, K. T.; GALLAGHER, W. M.; KIELY, P.; REDMOND, G. Functionalization of emissive conjugated polymer nanoparticles by coprecipitation: consequences for particle photophysics and colloidal properties. *Nanotechnology*, v. 27 p. 305603, 2016.
- [13] TUNC, A. V.; ECKER, B.; DOGRUYOL, Z.; JUCHTER, S.; LUTFIUGUR, A.; ERDOGMUS, A.; SAN, S. E.; PARISI, J.; HAUFF, E. V. Influence of Molecular Weight on the Short-Channel Effect in Polymer-Based Field-Effect Transistors. *Journal Of Polymer Science: PART B: POLYMER PHYSICS*, v. 50, p. 117–124, 2012.
- [14] DOSHI, M.; KRIENKE, M.; KHEDERZADEH, S.; SANCHEZ, H.; COPIK, A.; OYERF, J.; GESQUIERE, A. J. Conducting polymer nanoparticles for targeted cancer therapy. *RSC Adv.*, v. 5, p. 37943–37956, 2015.
- [15] CHAMBOM, S; RIVATON, A.; GARDETH, J. L.; FIRON, M.; LUTSEN, L.. Aging of a donor conjugated polymer: photochemical studies of the degradation of poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. *Journal Of Polymer Science: PART A: POLYMER CHEMISTRY*, v. 45, p. 317–331, 2007.
- [16] GIROLAMO, J.; REISS, P.; ZAGORSKA, M.; BETTIGNIES, R.; BAILLY, S.; MEVELLEC, J.; LEFRANT, S.; TRAVERS, J. AND PRON, A.. Layer-by-layer assembled composite films of side-functionalized poly(3-hexylthiophene) and CdSe nanocrystals: electrochemical, spectroelectrochemical and photovoltaic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.10, p.4027-4035, 2008.
- [17] BRUNO, A.; COMMODO, M.; HAQUE, S. A.; MINUTOLO, P. Spectroscopic investigation of flame synthesized carbon nanoparticle/P3HT blends. *Carbon*, v. 94, p. 955-961, 2015.
- [18] WEI, L. L.; SULAIMAN, K.. Fabrication and characterization of poly(3-hexylthiophene) thin film photovoltaic device and light-emitting diode. CP1150, *Frontiers in physics – 3<sup>rd</sup> International Meeting*, p. 283-286, 2009.
- [19] SEOUL, C.; KIM, N. H.. Polymer light-emitting diodes based on poly(3-hexyl thiophene). *Fibers and polymers*, v. 1, n. 1, p. 25-31, 2000.

- [20] FERREIRA, B.; DA SILVA, P. F.; DE MELO, S. S.; PINA, J.; MAÇANITA, A.. Excited-state dynamics and self-organization of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) in solution and thin films. *J. Phys. Chem. B.*, p. 2347-2355, 2012.
- [21] SANKANY, L.; WASYLENKO, J. M.; ROY, S.; HIGGINS, D. A.; ELLES, C. G.; CHIKAN, V.. Investigation of fluorescence emission from CdSe nanorods in PMMA and P3HT/PMMA films. *J. Phys. Chem. C.*, p. 18818-18828, 2013.
- [22] O'CARROLL, D.; IACOPINO, D.; O'RIORDAN, A.; LOVERA, P.; O'CONNOR, E.; O'BRIEN, G. A.; REDMOND, G.. Poly(9,9-dioctylfluorene) nanowires with pronounced  $\beta$ -phase morphology: synthesis, characterization, and optical properties. *Adv. Mater.*, p. 42-48, 2008.
- [23] WU, C.; MCNEILL, J.. Swelling-controlled polymer phase and fluorescence properties of polyfluorene nanoparticles. *Langmuir*, p. 5855-5861, 2008.
- [24] KIRMAYER, S.; AHARON, E.; DOVGOLEVSKY, E.; KALINA, M.; FREY, G. L.. Self-assembled lamellar MoS<sub>2</sub>, SnS<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> semiconducting polymer nanocomposites. *Phil. Trans. R. Soc. A*, p. 1489-1508, 2007.
- [25] SUZUKI, Y.; HASHIMOTO, K.; TAJIMA, K.. Synthesis of regioregular poly(p-phenylenevinylene)s by horner reaction and their regioregularity characterization. *Macromolecules*, p. 6521-6528, 2007.
- [26] BAEK, S. J.; CHANG, H. J.. Fabrication and characterization of white polymer light-emitting diodes using PFO:MDMO-PPV. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, v. 12, n. 4, p. 3606-3610, 2012.
- [27] TAN, Z.; ZHANG, W.; QIAN, D.; ZHENG, H.; XIAO, S.; LI, Y.; TANG, R.; XI, F.. Comparative study of the optical, electrochemical, electroluminescent, and photovoltaic properties of dendritic pendants modified poly(p-phenylene vinylene)s. *Polym. Adv. Technol.* v. 22, p. 2503-2508, 2010.
- [28] CHAMBON, S.; RIVATON, A.; GARDETTE, J. L.; FIRON, M.. Photo- and thermo-oxidation of poly(p-phenylene vinylene) and phenylene-vinylene oligomer. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 1149-1158, 2011.
- [29] DE ÁVILA, S. F.; FERRER, J. C.; ALONSO, J. L.; MALLAVIA, R.; RAKKAA, B.. Facile preparation of optically tailored hybrid nanocomposite. *J. Nanomater.* p. 1-7, 2014.
- [30] MONTILLA, F. AND MALLAVIA, R. In situ Electrochemical Fluorescence Studies of PPV. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 25791-25796, 2006.

[31] SANTOS, P. L.; CURY, L. A.; DIAS, F. B.; MONKMAN, A. P. Spectroscopic studies of different poly3hexylthiophene chain environments in a polyfluorene matrix. *Journal of Luminescence*, v. 172, p. 118–123, 2016.



## TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 23 / 08 / 17

Shalita A. Camassa

Assinatura do autor