

ERIC TSUNEKI YOSHIURA ONO

**Síntese e caracterização de polímero PFTB e sua
aplicação em dispositivos OLED e PSC**

São Paulo

2016

ERIC TSUNEKI YOSHIURA ONO

**Síntese e caracterização de polímero PFTB e sua
aplicação em dispositivos OLED e PSC**

Trabalho de conclusão de curso
apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de graduação

Orientadora: Prof^ª. Dra. Wang Shu Hui

São Paulo

2016

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP
--

ERIC TSUNEKI YOSHIURA ONO

**Síntese e caracterização de polímero PFTB e sua
aplicação em dispositivos OLED e PSC**

Trabalho de formatura apresentada à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
graduação

Área de Concentração: Engenharia de
Materiais

Orientadora: Prof^ª. Dra. Wag Shu Hui

São Paulo

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Ono, Eric Tsuneki Yoshiura

Síntese e caracterização de polímero PFTB e sua aplicação em dispositivos OLED e PSC / E. T. Y. Ono – São Paulo, 2016.
98 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Polímeros conjugados (Materiais) 2. Célula solar polimérica
3. Diodo emissor de luz I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Resumo

O crescente avanço tecnológico que se presencia na última década deu-se em torno de dispositivos e tecnologias que fossem cada vez mais leves, mais econômicas, disruptivas em termos de inovação e design, e por último, menos agressivas aos meio ambiente. Por consequência, cria-se a necessidade do desenvolvimento de novas fontes energéticas que sejam compatíveis com essa nova e crescente demanda tecnológica. Nesse cenário, células solares poliméricas (PSCs) e diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) tem diversas vantagens comparativas aos equivalentes inorgânicos existentes no mercado no tocante a potencial redução de custos/geração energética, potencial ecológico, além da potencial disruptibilidade de seus produtos e derivados.

Este trabalho trata-se de um estudo acerca do copolímero semicondutor poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)] (PFTB), que, devido às suas propriedades bastante específicas, possui real potencial como material fotoativo e eletroativo tanto em PSCs como em PLEDs. Sua síntese via reação de acoplamento de *Suzuki* foi efetuada e o produto polimérico caracterizado. A partir do PFTB sintetizado, foram montados dispositivos PSCs e PLEDs e suas propriedades fotoelétricas investigadas, variando-se parâmetros e condições, e, então, comparados os desempenhos dos dispositivos.

O rendimento da síntese via reação de acoplamento de *Suzuki* alcançou 74%, porém, resquícios do elemento bromo foram identificados indicando certo insucesso da reação de terminação, que poderia ser melhorada aumentando-se a concentração do reagente terminador ou tempo e/ou temperatura da reação. Os PLEDs produzidos apresentaram bom desempenho eletroluminescente com luminância considerável, além de que foi constatado que o uso da blenda de PFTB com polifluoreno (PF) na camada ativa melhorou significativamente seu desempenho e estabilidade, alcançando a marca de 3 horas de polarização contínua sem perda de intensidade luminosa. Nas PSCs foi observado eficiências de $5 \times 10^{-5} \%$ e 0,018 %, cuja melhora de três ordens de grandeza foi possibilitada, principalmente, com o aumento da espessura da camada ativa.

Abstract

In the last decade, the world presences a new revolution in terms of disruptive innovation of light, flexible and ecofriendly technologies like TV screens, displays, tablets, smartphones, inks and even clothes as well. Thus, we see a need of a development of new renewable and compatible energy sources that accompany and supply this rising technology demand. Polymer Solar Cells (PSCs) and Polymer Light Emitting Diodes (PLEDs) are turning into great possibilities for disruptive and innovative products because of their unique properties and economic and ecological advantages over commercial similar ones.

In the present work, the semiconducting conjugated copolymer poly[9,9-dioctylfluorene-alt-bis-thienylene(benzothiadiazole)] (PFTB) was studied due to its well known photoelectrical properties and, therefore, its potential application in PSCs and OLEDs. The use of *Suzuki* coupling reaction to synthesize the copolymer was investigated and the polymer characterized. PSC and PLED devices were fabricated with the use of the synthesized PFTB as active layer and their photoelectrical properties investigated. Different conditions and parameter changes were applied to the devices fabrication in order to see possible influences in their performances and to allow comparisons.

Although PFTB synthesis via *Suzuki* coupling reaction exhibited a significant efficiency of 74%, a small amount of bromine elements in PFTB was detected, which means that the end-cap reaction was not fully completed. However, an increase in the end-capping reactant concentration and time and/or temperature of reaction could lead to more successful results. Good performances were seen in PLED devices plus considerable luminance results. Even better results were noticed in those where a blend of PFTB and polyfluorene (PF) was used as active layer, conferring the device greater stability and durability as well. Considering the applied conditions tested, the PSC showed significant energy conversions. An efficiency enhancement from $5 \times 10^{-5} \%$ to 0,018 % was observed when varying the active layer's thickness, meaning that the layer thickness plays a very important role in the device's performance.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1.1	Uma breve historia dos polimeros semicondutores	1
1.2	Desenvolvimentos recentes	3
1.3	Potencial econômico e ambiental	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1	Polímeros conjugados	7
2.1.1	Estrutura eletrônica	8
2.2	Reação de acoplamento de <i>Suzuki</i>	12
2.3	Polímeros emissores de luz	15
2.3.1	PFTB - poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)] ...	16
2.4	Diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs)	18
2.4.1	Funcionamento e arquitetura.....	19
2.4.2	Aplicações e previsões	21
2.5	Células solares poliméricas (PSCs).....	23
2.5.1	Desafios e obstáculos	24
2.5.2	Funcionamento teórico das PSCs	25
2.5.3	Arquitetura das PSCs	29
2.5.4	Cálculo de eficiência de uma célula solar	32
3	OBJETIVOS	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36

4.1	Equipamento	36
4.1.1	Spin coater.....	36
4.1.2	Metalizadora	37
4.1.3	Analizador de parâmetros de semicondutores, colorímetro e espectrorradiômetro.....	38
4.1.4	Espectrofotômetros UV-Vis e de fluorescência	41
4.1.5	Simulador solar	42
4.2	Materiais	43
4.2.1	Reagentes.....	44
4.3	Síntese polimérica.....	44
4.3.1	Sistema experimental	44
4.3.2	Procedimento experimental	46
4.4	Preparação de dispositivos: limpeza, deposições e metalização	49
4.4.1	Montagem dos PLEDs.....	49
4.4.2	Montagem das PSCs	53
4.5	Análises	55
4.5.1	Caracterização do copolímero PFTB	55
4.5.2	Caracterização dos PLEDs.....	57
4.5.3	Caracterização das PSCs	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1	Resultados de rendimento da síntese polimérica	62
5.2	Resultados da caracterização do copolímero	63

5.2.1	Resultados das análises espectrofotométricas	63
5.2.2	Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	68
5.2.3	Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX)	69
5.3	Resultados da caracterização dos PLEDs.....	71
5.3.1	Eletroluminescência	72
5.4	Resultados da caracterização das PSCs	80
5.4.1	Teste de deposição de camadas	80
5.4.2	Teste de extinção de fluorescência	81
5.4.3	Teste de eficiência das PSCs em simulador solar	83
6	CONCLUSÕES	88
7	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Uma breve historia dos polimeros semicondutores

Durante muitos anos, sistemas poliméricos têm sido utilizados em diferentes aplicações, principalmente em usos cotidianos, devido à sua fácil processabilidade, baixo peso, estabilidade mecânica e principalmente à sua característica isolante. Vários tipos de materiais poliméricos estão presentes na rotina da população do mundo todo, como os plásticos, adesivos, borrachas, tintas, etc. Porém, pesquisas relacionadas às propriedades elétricas dos polímeros e, conseqüentemente, o conceito de que polímeros apresentam somente comportamento elétrico isolante mudou em 1977, quando *H. Shirakawa* e seus colaboradores doparam quimicamente o poliacetileno (polímero totalmente conjugado mais simples) com iodo, produzindo um filme com a aparência de uma folha metálica dourada, cuja condutividade elétrica era significativa.

Na década de 80, foi relatado pela primeira vez o fenômeno da eletroluminescência em polímeros, já bem conhecido no campo científico para materiais inorgânicos, tais como arseneto-fosfeto de gálio (LED - light-emitting diode-vermelho) descoberto em 1962 por *Holonyak* e nitreto-fosfeto de gálio e fosfeto de gálio e índio (LEDs verde, vermelho, amarelo e laranja) nas décadas de 1960 a 1980, entre outras ligas (Palucka, 2012). Ainda na década de 1980, foram criados os primeiros LEDs, que são diodos emissores de luz de operação em corrente contínua do tipo junção *p-n*, como também, as primeiras células solares orgânicas (feitas com estrutura bicamada de dois polímeros conjugados), relatadas em 1986 por *C.W. Tang*. A partir daí, novos materiais e novos dispositivos baseados em polímeros semicondutores passaram a ser intensamente pesquisados (Burroughes *et al.*, 1989), tendo, hoje, um grande campo de aplicação em diversos campos da ciência tecnológica.

Mostradores luminosos, células fotovoltaicas e solares, capacitores, revestimentos anticorrosivos e antiestáticos são exemplos do vasto campo de uso de polímeros semicondutores atualmente. Dentre essas possibilidades, destacam-se

células solares que usam materiais poliméricos semicondutores orgânicos, consideradas uma das opções mais limpas para a obtenção de energia. A introdução de células fotovoltaicas como fonte alternativa à energia fóssil vem sendo muito valorizada, tanto devido à abundância da energia solar, quanto aos aspectos do seu uso, relacionados à sustentabilidade e a integração amigável com o meio ambiente. Além disso, as células solares poliméricas (PSC – *polymer solar cell*) têm como outra vantagem, quando comparada às células a base de silício, por serem mais leves, flexíveis, compatíveis e integráveis com as tecnologias atuais, no entanto sua potência útil e eficiência ainda são baixas.

Desta forma, nos países desenvolvidos, pesquisas sobre esses dispositivos para obtenção de energia solar têm sido realizadas, visando à utilização das áreas dos telhados para a instalação de células solares de maneira massiva. Diversas empresas e universidades ao redor do mundo (*Toshiba, Heliatek, UCLA e Hong Kong UST* são alguns exemplos) vem desenvolvendo nas últimas décadas novos materiais e tecnologias em células fotovoltaicas orgânicas (OPVC – *organic photovoltaic cell*) sólidas (*bulk*), como a empresa Konarka, com eficiência de 9% (*Fonte: Konarka, 2011*), e, mais recentemente (em Janeiro de 2013), a empresa alemã *Heliak R&D* que reportou eficiência de 12 % (*Fonte: Heliatek R&D, 2013*), todas baseadas em polímeros semicondutores derivados de tiofeno contendo um composto de fulereno disperso.

Os polímeros semicondutores, em geral, podem ser considerados semicondutores intrínsecos com elevado intervalo entre bandas (*bandgap* maior que 1,4 eV) e a introdução de outros componentes através de dopagem os transformam em semicondutores extrínsecos. Materiais com *bandgap* de 1,1 eV, são capazes de absorver 77 % da energia solar, em contraste, os polímeros semicondutores com *bandgap* médio de 2 eV, limitam-se a absorver apenas 30 % dos fótons da luz solar (*Kroon et al., 2008*). Estes valores demonstram a necessidade de aumentar o espectro de absorção dos sistemas poliméricos, cuja estratégia vigente consiste na síntese de polímeros com estreitos *bandgaps* e uso de suas misturas nos dispositivos. Outro problema dos sistemas poliméricos é a conversão de fótons em cargas dissociadas, cuja eficiência depende de fortes campos elétricos locais, inexistente nos polímeros, daí a necessidade de adição dos compostos de fulereno.

Com relação à arquitetura, as células solares têm sido montadas em camadas sucessivas ou células justapostas (*in tandem*) ou camada interpenetrante de materiais doadores e aceitadores (*bulk heterojunction*), permitindo elevada eficiência de conversão energética (*power conversion efficiency* – PCE) (Hu *et al.*, 2009).

1.2 Desenvolvimentos recentes

Como já foi relatado no tópico acima, novas pesquisas acerca de células fotovoltaicas são desenvolvidas constantemente em diversas partes do mundo, fomentando bastante a descoberta de novos materiais e dispositivos com melhores eficiências na conversão energética, e de alternativas de energia limpa cada vez melhores. O laboratório de energia renovável do Departamento de Energia dos EUA (NREL, *National Renewable Energy Laboratory*) publica periodicamente um gráfico atualizado do desempenho de diversos materiais utilizados em dispositivos fotovoltaicos (Figura 1).

A Figura 1 mostra a evolução de diversos materiais base das células e suas respectivas eficiências e desenvolvedoras. A curva identificada pelos círculos laranja cheios representa a classe das células fotovoltaicas baseadas em polímeros orgânicos (com exceção das de multijunção), e é nesta classe onde se enquadra o dispositivo polimérico do presente trabalho. A curva mostra algumas descobertas cujos resultados de eficiência foram oficialmente certificados pela NREL, e percebe-se que o campo de pesquisa em células solares orgânicas é relativamente novo, porém, vem galgando bons resultados, na qual iniciou com cerca de 2% em 2001 para 11,5% em 2016.

Best Research-Cell Efficiencies

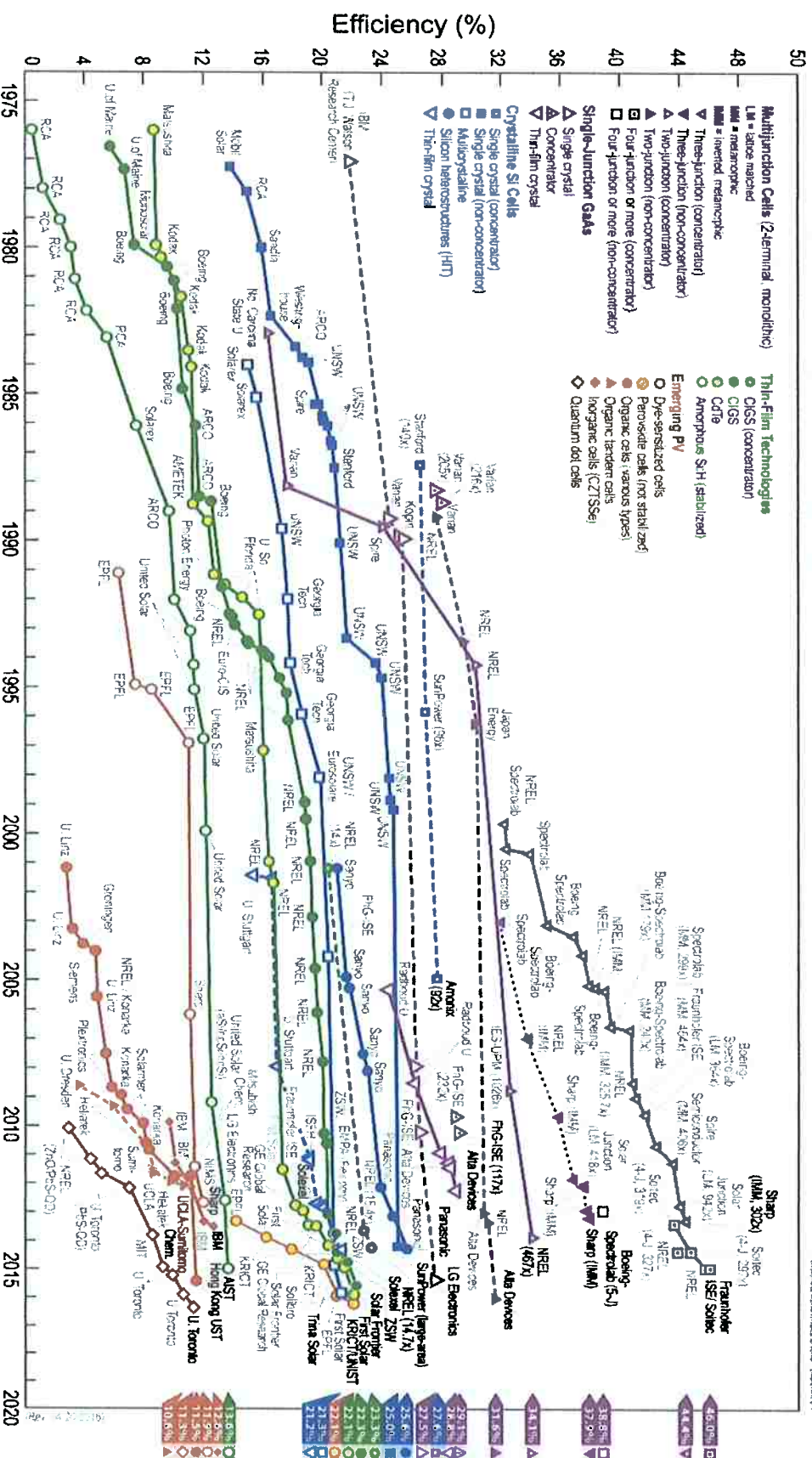


Figura 1 - Eficiência de diversos materiais usados em células fotovoltaicas (Fonte: NREL, 2016)

A mais recente descoberta nesta área foi feita pela Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong (HKUST, *Hong Kong University of Science and Technology*) em fevereiro de 2016, onde foi desenvolvida uma célula solar orgânica com eficiência oficialmente certificada de 11,5% (Fonte: *Hong Kong UST*, 2016). E também no mesmo mês e mesmo ano, a empresa *Heliatek R&D* reportou novamente uma eficiência recorde de 13,2% - ainda não reconhecido pela NREL - no campo de células fotovoltaicas orgânicas de multijunção (na Figura 1, a curva descrita pelos triângulos laranjas cheios) (Fonte: *Heliatek R&D*, 2016).

1.3 Potencial econômico e ambiental

O custo nivelado de eletricidade (LCOE, sigla em inglês para *Levelized Cost Of Electricity*) é bastante utilizado para comparar a competitividade de diferentes tecnologias do campo energético. Ela descreve o custo por quilowatt-hora de construir e operar/manter uma planta energética pela geração financeira no ciclo de vida da mesma (Fonte: *U.S. Energy Information Administration (EIA)*, 2015).

Dito isso, o Departamento de Energia e Mudanças Climáticas (DECC) do Reino Unido publicou em 2012 um relatório que compara o custo de geração energética de diversas fontes (Figura 2).

Observa-se que a energia provinda de painéis solares (última, da esquerda para a direita) se mostra como a mais custosa (mais de 160 £/MWh) entre diversas fontes energéticas, como energia a gás (80 £/MWh), carvão (120 £/MWh) e nuclear (80 £/mWh). No entanto, projeções do mesmo departamento (DECC) corroborado pelo EIA, mostram que já em 2018-2020 os custos tendem a se nivelar, tanto pelo aumento do custo de geração das fontes convencionais quanto pela redução do custo dos fotovoltaicos (DECC, 2012; EIA, 2015).

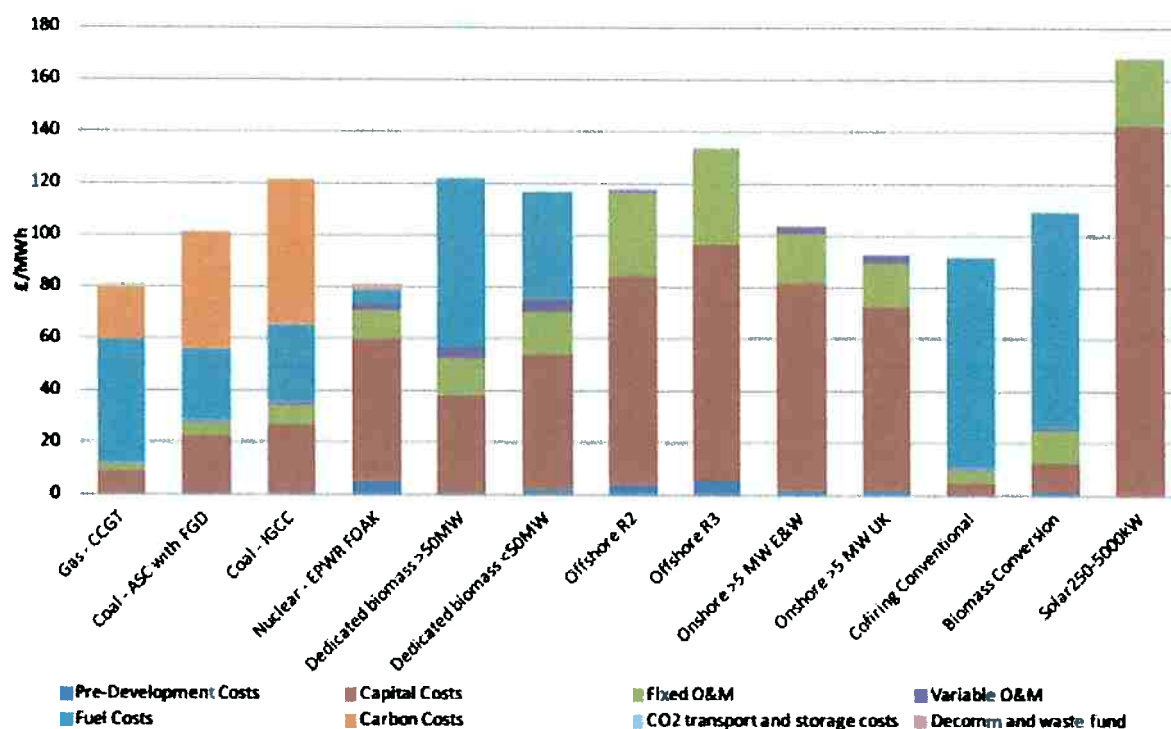


Figura 2 - Comparação do custo energético de diversas fontes (Fonte: DECC, 2012)

Além disso, em um estudo feito por Ito *et al.* (2016), os painéis fotovoltaicos se mostraram uma fonte energética bastante limpa. Considerando todo seu ciclo de vida (desde sua produção, transporte e descarte), painéis de Si mostraram uma pegada de CO₂ em torno de 27,4 - 40,1 g-CO₂-eq/kWh, onde esses números estão de acordo com o relatado no relatório (IPCC, 2011) do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, na qual a emissão de gases estufa deve estar entre 30 – 80 g-CO₂-eq/kWh. Ademais, essa taxa de emissão dos painéis solares são equivalentes às emitidas por fontes nucleares e cerca 1/10 das produzidas por combustíveis fósseis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros conjugados

Polímeros, são por definição, macromoléculas que apresentam uma seqüência de unidades repetitivas denominadas meros (Callister, 2002). Durante muitos anos os polímeros foram considerados como materiais isolantes elétricos com algumas propriedades mecânicas rígidas ou flexíveis, e são objetos de estudo de muitos pesquisadores.

Devido às suas boas características mecânicas e baixos preços, os materiais poliméricos adquiriram muitas aplicações, que foram além da fabricação de frascos, garrafas, embalagens, tubos de água, atingindo agora, também, os dispositivos eletrônicos. Os polímeros conjugados semicondutores elétricos, pelas suas propriedades interessantes de processamento e flexibilidade, apresentam potencial de aplicação em novas tecnologias.

Polímeros conjugados são aqueles que apresentam em suas cadeias intercalação de ligações simples σ e duplas π , sendo a alternância dessas ligações ao longo das cadeias responsáveis pelas propriedades semicondutoras particulares desse tipo de material (Friend, 1995). As ligações π são responsáveis pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos potenciais para aplicações em optoeletrônica (Hummelgen *et al.*, 1998) e as ligações σ responsáveis principalmente pelas propriedades mecânicas das moléculas.

A estrutura polimérica conjugada mais simples é a do poli(acetileno) (—C=C—)_n, mostrada na Figura 3.

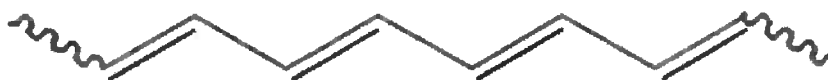


Figura 3 - Estrutura *bond-line* polímero conjugado Poli(acetileno) estrutura trans.

2.1.1 Estrutura eletrônica

Os materiais poliméricos orgânicos são caracterizados por possuírem longas cadeias carbônicas, e o estado fundamental dos átomos de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons de valência, ou seja, que se referem aos orbitais externos $2s$ e $2p$, são os que participam das ligações químicas. Esses elétrons podem sofrer hibridização em consequência da excitação eletrônica de um ou mais elétrons do orbital $2s$ com o orbital $2p$, levando a hibridizações dos tipos sp^3 , sp^2 ou sp . A mais comum é a sp^3 no qual todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples, e nesta configuração o átomo de carbono possui quatro átomos vizinhos e as ligações são denominadas ligações σ (ligações sigma).

Em polímeros conjugados, os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 (três elétrons em ligações σ) e um orbital remanescente perpendicular ao plano que contém os três orbitais sp^2 . A sobreposição entre dois orbitais p adjacentes leva a uma ligação π (ligação pi). Esses dois tipos de ligações com as superposições de orbitais está esquematizada na Figura 4.

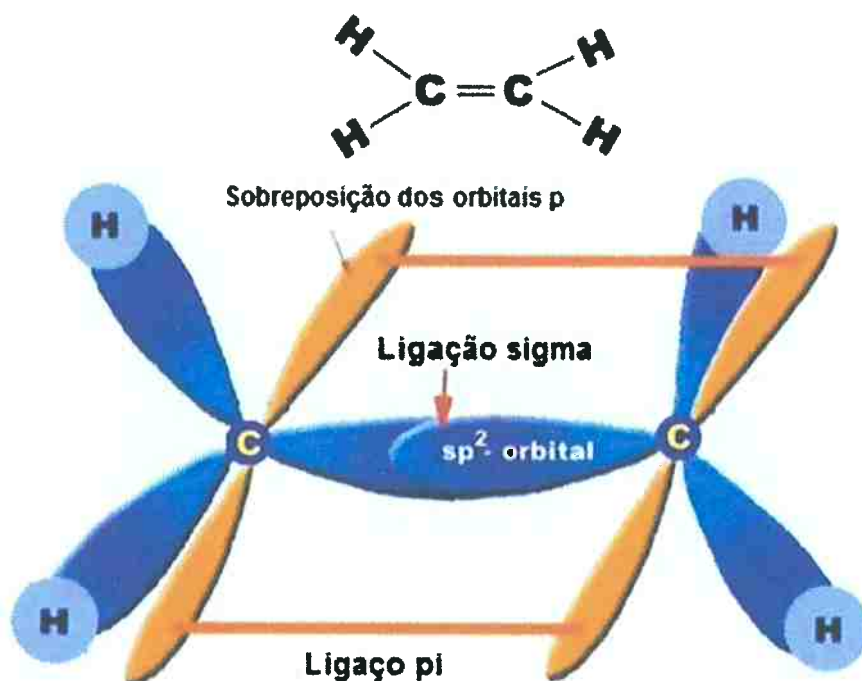


Figura 4 - Estrutura molecular do etileno indicando as ligações π e σ através das sobreposições dos orbitais p e sp^2 , respectivamente (Fonte: City Collegiate).

A sobreposição construtiva das funções de onda dos orbitais que participam das ligações químicas produz um orbital molecular ligante e a sobreposição destrutiva produz um orbital molecular anti-ligante, que esta denotada pelo símbolo * (Figura 5).

Em seu estado fundamental, o orbital ligante é ocupado por dois elétrons compartilhados por dois átomos, diferentemente dos orbitais anti-ligantes em que não são compartilhados os elétrons (Glogauer, 2004). Além disso, em ligações duplas entre carbonos com hibridização sp^2 existem diferenças energéticas entre os orbitais π e π^* , e σ e σ^* . A Figura 5 mostra os estados de energia em um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre dois carbonos.

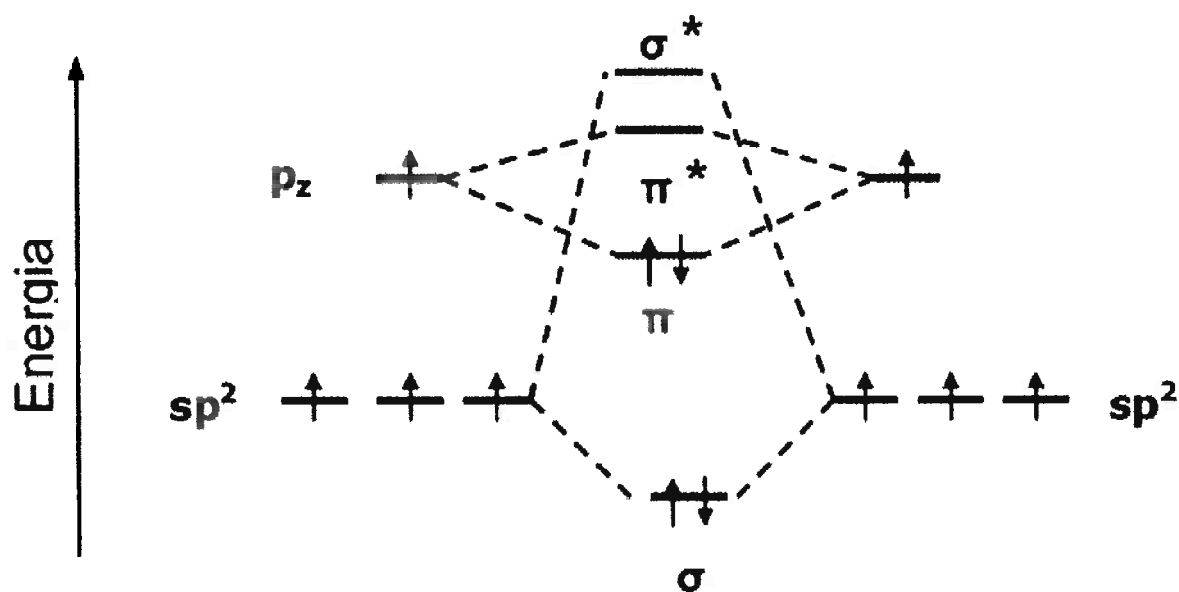


Figura 5 - Níveis de energia de um diagrama de orbital molecular em uma ligação dupla entre carbonos (Canestraro, 2010). Nota-se que a diferença energética entre as ligações π e π^* é muito menor que a diferença energética entre σ e σ^* .

Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, os orbitais π e π^* dão origem a bandas de energia, pois elétrons π encontram-se deslocalizados por fazerem parte de muitas ligações π e são mais fracas, ao contrário

dos elétrons σ localizados entre dois átomos de carbono (estado fundamental). Na terminologia da física do estado sólido, estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência e de banda de condução, e os níveis de energia dos elétrons nas moléculas são denominados HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), que correspondem aos limites das bandas de valência e de condução (Figura 6) (Hummelgen, 1998).

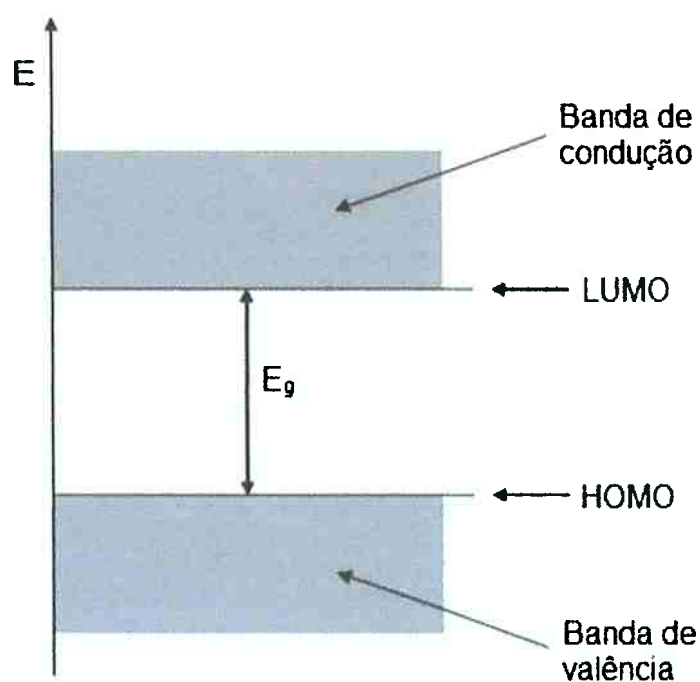


Figura 6 - Diagrama de energias de um material semiconductor, que tem forma análoga aos semicondutores inorgânicos, apresentando uma lacuna ("gap", ou E_g) de energia separando as bandas de valência (limite HOMO) e condução (limite LUMO).

A diferença energética entre as bandas de valência (HOMO) e condução (LUMO) é denominada banda proibida (intervalo ou barreira de energia, "gap", ou E_g), sendo essa barreira determinante quanto à natureza do material. Nos metais essa barreira energética é nula, ocorrendo a sobreposição das bandas de valência e de condução existindo, assim, sempre elétrons na banda de condução tornando-os bons condutores de eletricidade. No caso de materiais isolantes a banda proibida possui valores de energia muito elevados (> 3 eV), dificultando a promoção eletrônica, ou seja, esses materiais apresentam poucos elétrons livres. Materiais semicondutores,

como os materiais isolantes, também apresentam banda proibida, sendo a grande diferença a sua magnitude. Classifica-se como material semiconductor aquele que possui banda proibida menor ou da ordem 3 eV (Pankove, 1975).

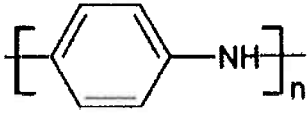
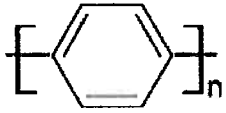
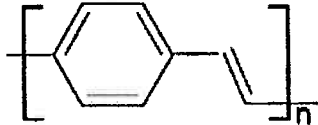
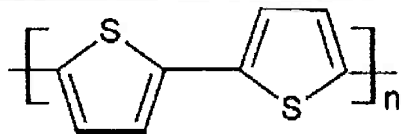
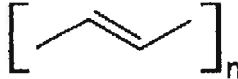
A grandeza da E_g é essencial na ciência dos materiais, pois, além de caracterizar sua natureza condutiva, tem papel importante no espectro de absorção/emissão dos materiais, uma vez que quando a luz, constituída de fótons de energia maior que E_g , incide sobre um material semiconductor, elétrons são retirados da banda de valência e promovidos à banda de condução, caracterizando a absorção desse fóton. Já um elétron na banda de condução, pode retornar à banda de valência (desde que haja um estado desocupado) através da emissão de um fóton de energia igual a E_g (Hummelgen, 1998).

No caso dos materiais semicondutores, como nos polímeros conjugados semicondutores, essa diferença de energia (E_g) está entre 1,5 eV e 3,5 eV, valores que correspondem à energia dos comprimentos de ondas do espectro visível (376 a 886 nm). Os estados π^* e π para o carbono nas estruturas conjugadas apresentam transição com absorção de radiação na região visível do espectro eletromagnético (400 – 700 nm) (Correa, 2009).

Diferentemente de sistemas inorgânicos, cristalinos e periódicos, os polímeros conjugados podem apresentar diferentes comprimentos de cadeias e diferentes comprimentos de conjugação efetiva, além da morfologia desorganizada (sólidos amorfos). E são exatamente essas diferenças morfológicas e estruturais, como também suas unidades (meros), que alteram e caracterizam o intervalo de energia E_g do polímero, alterando-se, assim, o espectro de emissão e a cor de luz emitida.

A Tabela 1 (Correa, 2009) exemplifica alguns polímeros conjugados, com diferentes unidades estruturais (meros), relacionando-os com as suas bandas proibidas.

Tabela 1 - Polímeros conjugados relacionados com suas respectivas E_g . Nota-se as diferenças significativas na E_g quando alteram-se os meros.

Polímero	Estrutura	E_g (eV)
polianilina (PANI)		3,2
poli(<i>p</i> -fenileno) (PPP)		3,0
poli(<i>p</i> -fenileno vinileno) (PPV)		2,3 ~2,5
Politiofeno		2,0
<i>trans</i> -poliacetileno		1,5

2.2 Reação de acoplamento de *Suzuki*

O acoplamento de carbonos (C-C), para a produção de polímeros conjugados eletroluminescentes, pode ser obtido com elevado rendimento utilizando a reação de *Suzuki* (Suzuki, Miyaura, 1995) (Suzuki, 1999). Nesta rota, a polimerização acontece por acoplamento de anéis aromáticos mediante ligações simples σ (ligações covalentes) entre os carbonos aromáticos, na presença de um catalisador.

A reação de acoplamento de *Suzuki* representa um dos métodos mais amplamente utilizados na síntese orgânica (Kotha *et al.*, 2002). Essa reação é caracterizada pela presença de um catalisador à base de um complexo de paládio (Suzuki, Miyaura, 1995), que promove a formação de ligações C-C pela reação entre os compostos organo-borônico e organo-halogenado.

Esse tipo de reação tem diversas vantagens, entre as quais podem ser citadas: não ser afetada pela presença de água, possuir uma grande faixa de tolerância a grupos funcionais, além de que subprodutos inorgânicos da reação não são tóxicos e são facilmente removidos (Suzuki, 1999).

Durante a reação de acoplamento de *Suzuki*, o complexo de paládio sofre oxidação, e insere-se no composto halogenado, entre o grupo arila (Ar) e o halogênio, formando a estrutura (Ar-Pd(II)-X) . Em meio básico, o halogênio, então, é substituído por uma hidroxila, que por sua vez reage com o composto boronado de outra arila (Ar'), formando a estrutura $\text{Ar-Pd(II)-Ar}'$, com eliminação do subproduto B(OH)_4 . Finalmente, o complexo de paládio sofre redução e é removido da cadeia acoplando-se assim as duas arilas ($\text{Ar-Ar}'$).

Na Figura 7 o processo está esquematizado de forma simplificada.

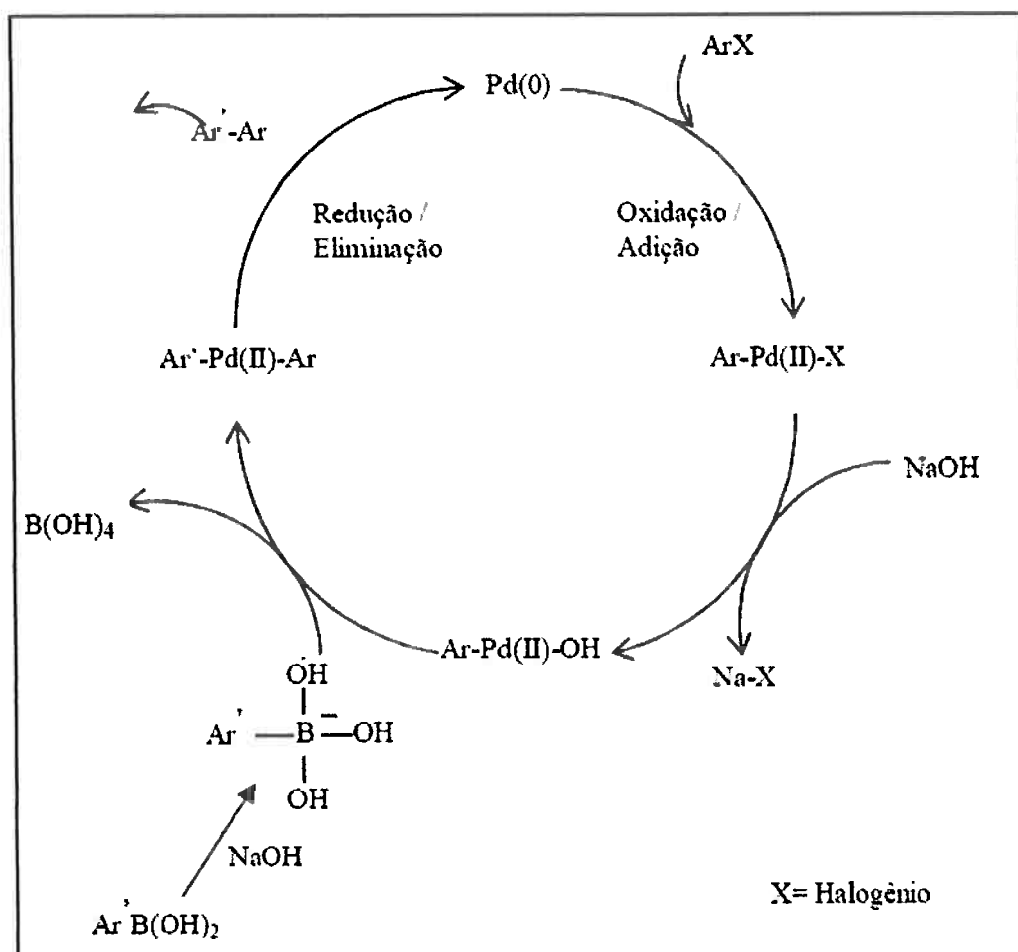


Figura 7 - Esquema de acoplamento entre arilas halogenadas e boronadas por reação de Suzuki (Suzuki, Miyaura, 1995) (Suzuki, 1999).

Por ser vantajoso, esse processo está sendo amplamente empregado na síntese de polímeros e copolímeros conjugados, que tem grande aplicação na área de polímeros eletroluminescentes e semicondutores (Assaka, 2006) (Zhong *et al.*, 2005).

Rendimentos melhores dessas sínteses foram observados em sistemas reacionais hermeticamente fechados com a adição de um agente transferidor de fases que, comumente, é utilizado o Aliquat III, um sal quaternário de amônio, que atua como surfactante, facilitando a migração dos reagentes de uma fase aquosa para a outra orgânica (Assaka, 2006).

2.3 Polímeros emissores de luz

Os polímeros emissores de luz podem ser excitados de formas distintas, emitindo radiações com comprimentos de onda distintos. A excitação eletrônica destes polímeros pode ser efetuada por absorção de fótons (como a luz visível) ou pela aplicação de campo elétrico, ocorrendo a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, seguido de emissão de luz quando perdem energia e voltam para o seu estado fundamental.

No entanto, notações diferentes e nomes diferentes foram criados para se referir às naturezas distintas das fontes de excitação. Por exemplo, eletroluminescência (EL) é a emissão de luz de um material excitado por um campo elétrico, e quando a energia é fornecida por meio de absorção de luz visível temos a fotoluminescência (PL).

Desde a descoberta da luminescência em polímeros conjugados com um sistema de elétrons π deslocalizados, datadas de 1989 (Burroughes *et al.*, 1990), seu uso tem crescido muito, principalmente na optoeletrônica, exemplificados pelos P-OLEDs (*"Polymeric/Organic Light Emission Devices"*). Pesquisas envolvendo dispositivos desta natureza proporcionaram novos campos de aplicação, como células solares, transistores, monitores, sistemas de armazenamento e circuitos integrados poliméricos.

O uso de materiais poliméricos luminescentes em dispositivos é um atrativo para o desenvolvimento de novas tecnologias, por apresentarem boa geração de luminosidade e por terem baixo custo de produção (Friend *et al.*, 1999). No entanto, quando comparado com dispositivos inorgânicos, pouco se sabe sobre o funcionamento, propriedades e até a natureza desses materiais, e também há ainda alguns problemas tecnológicos importantes ainda não resolvidos, relacionados com menor estabilidade química (Oliveira *et al.*, 2006). Há, paralelamente a isso, um grande interesse nas pesquisas que objetivam entender e controlar as propriedades de polímeros emissores de luz, como também contribuir na solução de problemas considerados limitantes para o desempenho dos dispositivos que utilizam esses materiais (Friend *et al.*, 1999).

O uso tecnológico de polímeros vale-se ainda da possibilidade de mistura física (blendas poliméricas) de componentes, permitindo a obtenção de sistemas com diferentes e novas propriedades características, se tornando assim uma forma atraente e de custo reduzido na preparação de novos materiais. Ainda que, usualmente, novos polímeros eletroluminescentes sejam preparados com pequenas alterações nas suas estruturas por copolimerização e, de fato, levam a semicondutores eletroluminescentes que passam a emitir em diferentes regiões do espectro eletromagnético em função da estrutura química da cadeia. Dessa forma, através dessas facilidades e avanços recentes, novos materiais poliméricos luminescentes vêm surgindo como o caso polímeros derivados de poli(*p*-fenilenovinileno), polifluoreno, poli(N-vinilcarbazol), politiofeno, bem como polímeros derivados das fenotiazinas e das triazinas (Oliveira *et al.*, 2006).

2.3.1 PFTB - poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)]

O PFTB (Figura 8) é um copolímero derivado do fluoreno, contendo unidades de fluoreno, tiofeno, e benzotiadiazol, que lhe confere propriedades fotoluminescentes e eletroluminescentes graças a sua estrutura conjugada, cíclica e aromática, que permite apresentar características semicondutoras. Nesse sentido, cada unidade que compõe o mero do polímero tem uma determinada função seja do ponto de vista elétrico, luminescente ou químico.

O fluoreno é bastante conhecido por ter boa mobilidade de cargas e por ter alto coeficiente de absorção, tornando suas propriedades fotoluminescentes relevantes (Zhou, *et al.*, 2012). E por isso, derivados de fluoreno tem sido amplamente aplicados em camadas emissoras de PLEDs e camadas ativas de células solares orgânicas. Já o benzotiadiazol é uma unidade deficiente em elétrons e, por isso, tem o poder de atrair cargas negativas, atuando como aceitador de elétrons em camadas ativas de PSCs (Inganäs, *et al.*, 2009). Além disso, sabe-se que derivados de benzotiadiazol tem boas propriedades fotoluminescentes, que o faz um material interessante para camadas emissivas de PLEDs (Sheats, *et al.*, 1996). E por fim, o tiofeno, ao contrário do benzotiadiazol, é uma unidade rica em elétrons, conferindo-o características de doador de elétrons (Karikomi, *et al.*, 1995), além de que essa unidade tem

propriedades eletroquímicas favoráveis como boa condutividade elétrica e estabilidade (Su, *et al.*, 2010).

Por conta dessas propriedades individuais e bastante específicas de cada unidade, faz-se o uso conjugado delas, afim de se criar um polímero semicondutor do tipo doador-aceitador capaz de conduzir cargas. Além disso, Kroon e colaboradores reportaram em 2008, que a unidade de fluoreno é capaz de aumentar a captura de energia solar na faixa espectral de 300 – 500 nm e, também, conferir maior mobilidade de cargas ao material, resultando em uma ampliação na tensão de circuito aberto (Voc) e no fator de preenchimento das PSCs.

A Figura 8 mostra a estrutura molecular do polímero sintetizado.

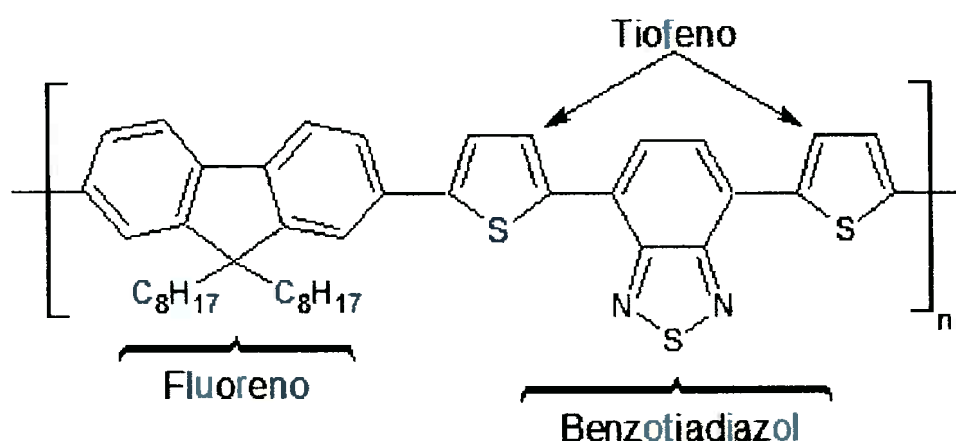


Figura 8 - Estrutura química do PFTB, com suas unidades identificadas.

A faixa espectral de absorção do PFTB (como também da maioria dos polímeros emissores de luz) é relativamente estreita, comparada com o espectro visível da emissão solar, e sabe-se pela literatura que sua emissão ocorre em duas faixas distintas: na região do azul (440–490 nm), devido à presença de unidades de fluoreno que emitem nessa faixa; e na região do vermelho (620–740 nm), devido à presença de unidades de tiofeno e benzotriazol (Burrows, *et al.*, 2001; He, *et al.*, 2007).

Dito todas as propriedades eletroquímicas e luminescentes favoráveis, o PFTB foi o copolímero sintetizado e utilizado como camada ativa na construção de P-OLEDs

e de células solares orgânicas. Foi escolhido neste estudo por tratar-se, além de tudo, de um material interessante em termos de barreiras de energia presentes, bem como, por já ter sido objeto de estudo na literatura e de estudo já realizado no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas, em que daremos continuidade. Estudos existentes mostram a sua síntese através da reação de acoplamento de *Suzuki* (Lee, *et al.*, 2011; Kuznetsov, *et al.*, 2015) e suas propriedades avaliadas demonstraram elevada estabilidade química das unidades presentes na cadeia.

2.4 Diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs)

Um P-OLED (Figura 9) é um dispositivo eletrônico emissivo contendo camadas finas de materiais flexíveis e, entre eles, materiais poliméricos semicondutores, que emitem uma determinada faixa do espectro eletromagnético quando aplicada uma tensão em seus eletrodos. A camada ativa, composta pelo polímero semicondutor, é responsável pela emissão de luz.

A cor da luz emitida pelos polímeros depende fortemente de sua estrutura química. Desta forma, por modificação química do polímero, é possível obter uma variedade de materiais poliméricos solúveis que emitem em diferentes regiões de todo o espectro eletromagnético no visível.



Figura 9 - Exemplos de P-OLEDs em aplicações comerciais. Dispositivos emissores finos, leves e flexíveis.

2.4.1 Funcionamento e arquitetura

A camada ativa dos PLEDs são formadas por polímeros semicondutores com propriedades específicas. São geralmente materiais com unidades funcionais em sua molécula capazes de conferir ao polímero, baixo *bandgap* de energia, condutividade elétrica considerável e propriedades eletroluminescentes. Para que haja a emissão de luz, então, o processo de operação do PLED tem que seguir três etapas básicas: injeção, transporte e recombinação de cargas (Sedra & Smith, 1998).

Os PLEDs operam mediante a aplicação de uma diferença de potencial, ao qual as cargas existentes começam a se movimentar devido ao campo elétrico aplicado (*Fonte: Digidelve: "Como OLEDs funcionam"*). O catodo injeta portadores de cargas negativas (elétrons) para a banda de condução (LUMO) da camada ativa (*Electron Transport Layer* - ETL) e o anodo, por sua vez, injeta portadores positivos (buracos eletrônicos) na banda de valência (HOMO) de uma camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer* - HTL). Buracos caminham pela camada transportadora de buracos até que alcançam a camada ativa, até que se encontram com elétrons, ocorrendo a recombinação, que pode originar decaimento via processo radiativo (transição $\pi^* - \pi$) com emissão de um fóton (Brütting, *et al.*, 2002; Hunga & Chen, 2002; Koch, 2007)

O processo está ilustrado de forma simplificada na Figura 10.

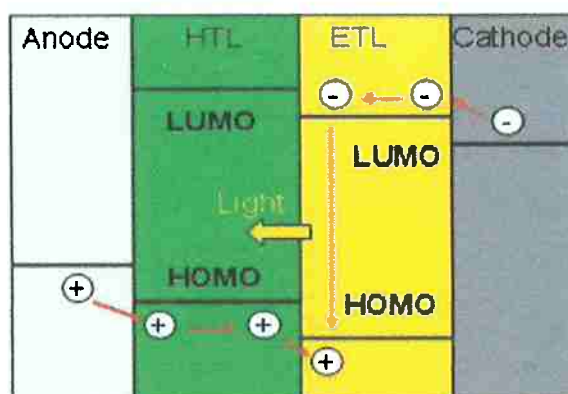


Figura 10 – Transporte de cargas e geração de luz em PLEDs (Nieto, Universitait Gent).

A cor da luz emitida depende do material semiconductor da camada emissora e é basicamente determinada pela diferença de energia entre o HOMO e o LUMO deste

material. Além disso, a intensidade da luz depende da quantidade da tensão elétrica aplicada (Silva, 2016).

Os PLEDs foram primeiramente construídos por um grupo de pesquisa da Universidade de Cambridge em 1990 (Burroughes *et al.*, 1990), que consistia em um dispositivo feito em forma de “sanduíche”, que, no caso, continha três camadas sobrepostas: um filme de PPV [poli(fenileno-vinileno)] localizado entre um eletrodo de ITO (*Indium Tin Oxide*) e um eletrodo de alumínio, todas empilhadas sobre o substrato de vidro transparente que fornece sustentação mecânica.

Esse primeiro dispositivo é o que chamamos hoje de dispositivo básico, que tem o contato de um material semiconductor do tipo TCO (“*Transparent Conductive Oxide*”) (ânodo), uma camada polimérica ou orgânica emissora de luz e um filme metálico (catodo). Além dessa arquitetura de dispositivo anteriormente mencionada, existem outras arquiteturas, que visam contribuir diretamente no desempenho, propriedades e durabilidade do dispositivo. A Figura 11 exemplifica o dispositivo básico descrito.

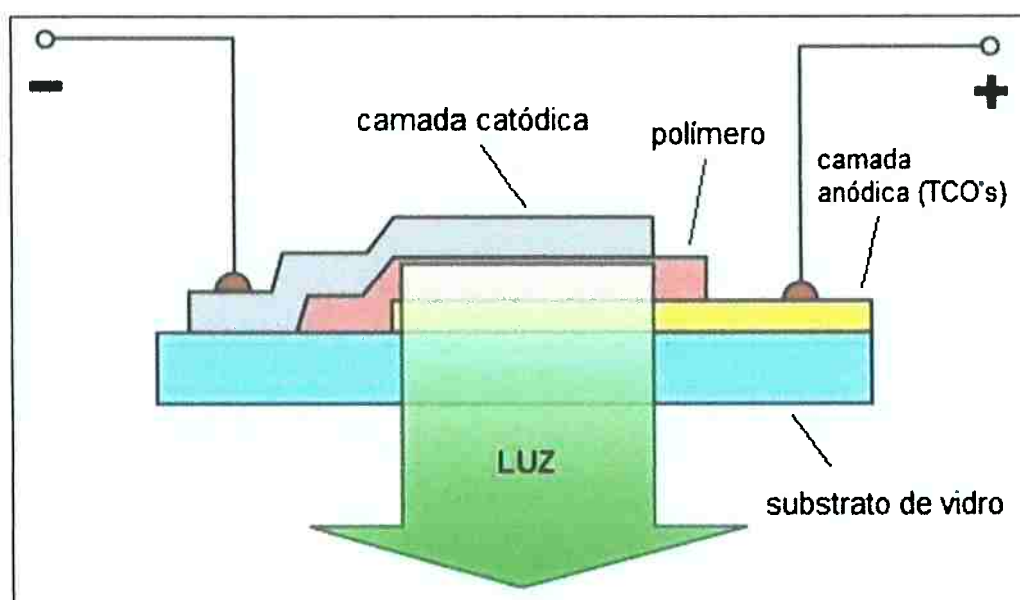


Figura 11 - Dispositivo básico a base de polímero luminescente com três camadas sobre um substrato, no caso sob uma diferença de potencial.

Os TCOs podem ser encontrados com diversos elementos distintos, como ITO (*"Indium Tin Oxide"*), FTO (*"Fluor Tin Oxide"*) e ZnO (*"Zinc Oxide"*), e tem como principal função a injeção de buracos (lacunas, ou cargas positivas) na banda de valência (HOMO – orbital π) da camada polimérica; e os metais atuam como injetores de elétrons (cargas negativas) na banda de condução (LUMO - orbital π^*) da camada polimérica, quando submetida à diferença de potencial (optoeletrônica), ou à irradiação de fótons (células solares) adequada.

Como o funcionamento dos PLEDs está diretamente relacionado com a injeção de cargas no polímero luminescente, é imprescindível a utilização de catodos e anodos e transportadores de carga com boa taxa de recombinação. Para a injeção de buracos eletrônicos é utilizado o ITO na maioria dos casos por ser transparente e possuir baixa resistência elétrica. E para a injeção de elétrons, o alumínio é o mais utilizado por ser estável, apresentar alta pureza e fácil deposição por evaporação térmica.

No entanto, a presença do elemento oxigênio na estrutura dos TCOs ocasionam a foto-oxidação do polímero emissor, criando-se um problema interfacial. A aplicação, então, de uma segunda camada polimérica é muito comum para contornar esse problema, na qual utiliza-se os HTLs, que além de resolver o problema da interface, auxilia também na injeção de buracos no polímero emissor. A blenda polimérica mais utilizada como HTL é o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) dopado com poli(4-sulfonato de estireno), conhecido como PEDOT:PSS, que tem a grande vantagem de ter fácil processamento e apresentar-se disperso em água.

O comportamento de materiais poliméricos luminescentes permite a construção de dispositivos foto ou eletroluminescentes com funcionamento semelhantes aos LEDs inorgânicos.

2.4.2 Aplicações e previsões

Os LEDs provenientes de materiais orgânicos e poliméricos (Figura 9) possuem diversas aplicações que abrangem diferentes áreas da tecnologia e mercados. Isso, pois sua tecnologia tem causado uma ruptura em conceitos de produtos e causando uma verdadeira revolução inovadora através de produtos leves, de baixo consumo

energético, e tão finos e flexíveis que são capazes de dobrar em torno de estruturas (AIP News Staff, 2016).

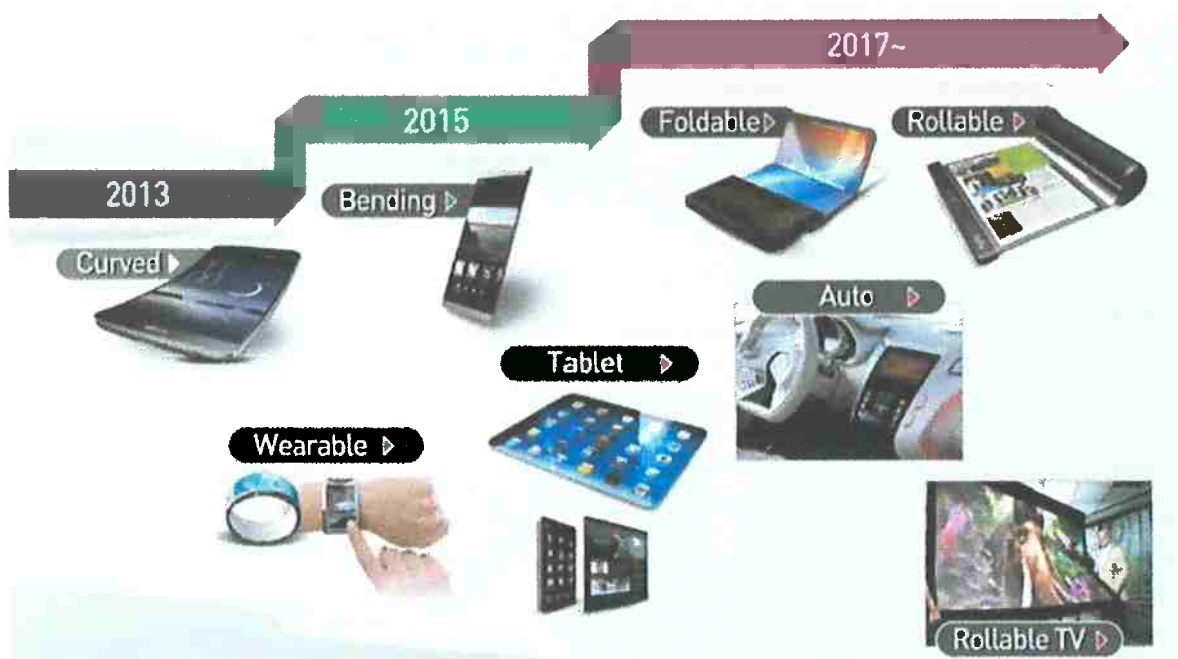


Figura 12 - Desenvolvimento dos produtos com base em OLEDs ao longo dos anos.

Suas aplicações, como já dito, são diversas e já estão presentes em segmentos da tecnologia como automotiva, aeroespacial, *microdisplays*, *displays* industriais e profissionais, televisores, celulares portáteis, *tablets*, *notebooks*, fontes de luz, decoração doméstica e até em roupas, relógios e acessórios (OLED-info, 2016). Além disso, pesquisas e desenvolvimentos na área vem progredindo rapidamente e por isso é uma tecnologia que é considerada bastante promissora e o futuro de várias aplicações. A Figura 12 mostra como a tecnologia se desenvolveu desde 2013, e também, alguns produtos já em desenvolvimento para serem lançados no futuro.

A Figura 13 mostra as receitas mundiais obtidas por *displays* nas tecnologias convencionais e OLEDs flexíveis, que são as relevantes quando se fala em produtos a base de materiais emissores orgânicos. Atualmente (ano de 2016), a receita provinda de *displays* da tecnologia OLEDs chega a cerca de \$2 bilhões, sendo que é prevista uma receita de cerca de \$18 bilhões já em 2018 e acima de \$20 bilhões para 2024, angariando, cada vez mais, maiores fatias do mercado no segmento. Isso se deve ao fato do aumento da importância de tecnologias de plástico sobre as de vidro,

ainda que essa última ainda seja uma tecnologia importante nesse mercado, pois o vidro ainda possui vantagens comparativas em custo e produção em larga escala (Research and Markets, 2015), ao passo que OLEDs vem se mostrando cada vez mais competitivos em termos de qualidade de imagem em *displays*.

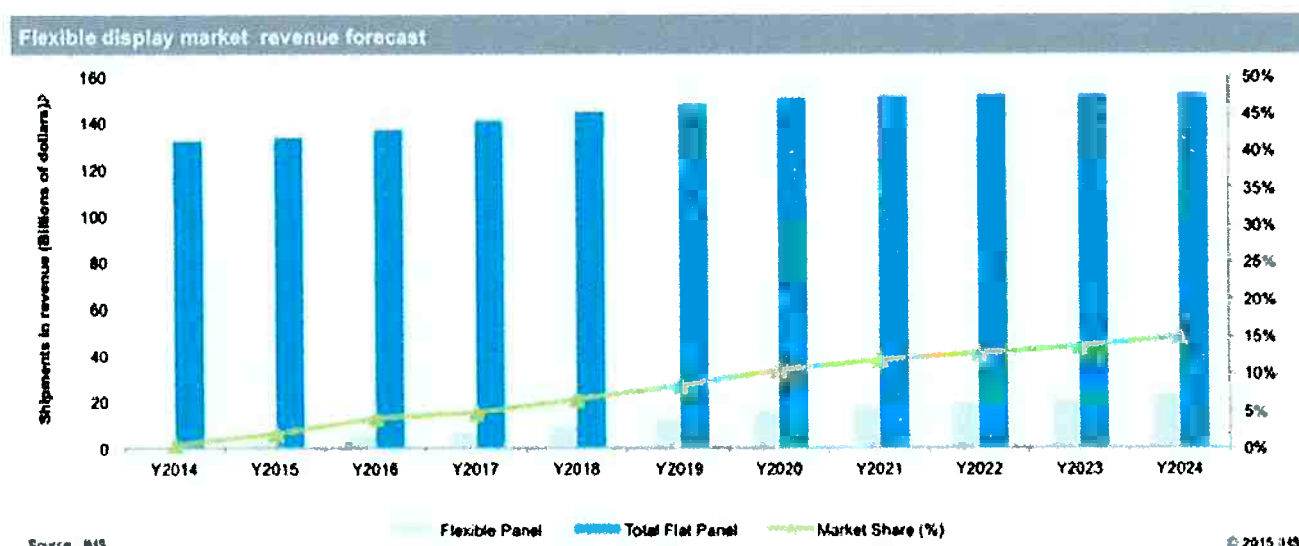


Figura 13 - Dados e previsões de receita no mercado de *displays*. É comparado o crescimento dos *displays* convencionais e hoje estabelecidos com os *displays* a base de OLEDs (OLED-info, 2016).

2.5 Células solares poliméricas (PSCs)

O crescente interesse da sociedade na busca de fontes de energias limpas e renováveis durante o século XXI, fez com que pesquisas por PSCs aumentassem muito na última década (Chiechi, *et al.*, 2013). Isso se deve, principalmente, ao fato das PSCs terem o Sol como fonte energética e, quando comparadas às células solares a base de silício convencionais, terem um potencial na redução de custos de produção por m² de painel, alta velocidade de processamento e flexibilidade, mantendo a mesma garantia da redução de impacto ambiental (Lee, *et al.*, 2011) (Parenti, *et al.*, 2011), do ponto de vista da pegada de CO₂ e interferência em ecossistemas.

A Figura 14 exhibe dados retirados do site de busca integrada de artigos científicos *Web of Science* (<https://webofknowledge.com>), onde vê-se o crescimento bastante acentuado nas publicações desde o início do século.

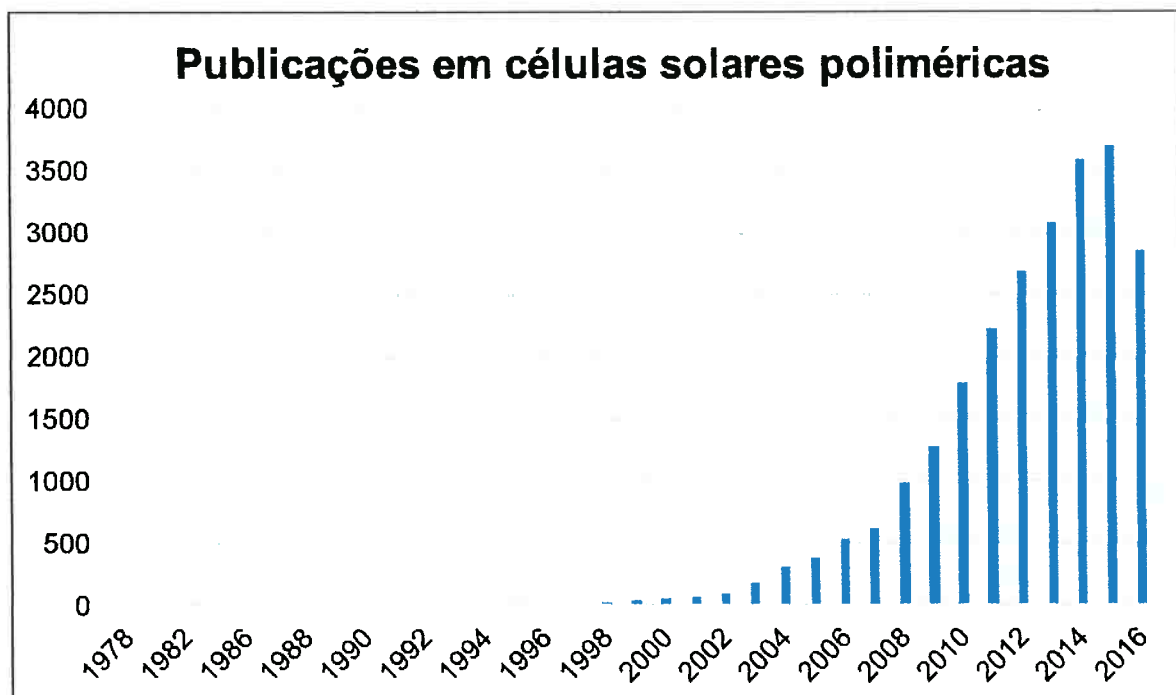


Figura 14 - Distribuição das publicações em PSCs nos últimos 40 anos

2.5.1 Desafios e obstáculos

Como dito no item Desenvolvimentos recentes **1.2 Desenvolvimentos recentes**, células solares orgânica baseadas em polímeros conjugados provaram obter eficiências acima de $\approx 10\%$, quando utilizadas as melhores combinações de materiais em sua produção e montagem. No entanto, infelizmente os melhores materiais poliméricos doadores de elétrons se mostraram os mais instáveis, sofrendo degradação fotoquímica fugaz e que afeta drasticamente a estabilidade operacional e desempenho dos dispositivos (He, *et al.*, 2011; ZHANG, *et al.*, 2013; ZHAO, *et al.*, 2014).

Por outro lado, foi verificada uma estrutura e estabilidade química mais robusta nos polímeros conjugados menos eficientes. Em 2011 Peters e colaboradores mostraram que células solares baseadas no copolímero conjugado fluoreno-tiofeno-benzotiadiazol (PFTB, o polímero em estudo no presente trabalho) podem ter boa estabilidade operacional e desempenho fotovoltaicos razoáveis.

Esses obstáculos quanto à eficiência e estabilidade fotoquímica tem sido grandes empecilhos a maiores aplicações comerciais de PSCs. Além disso, quando

comparadas às células solares convencionais de Si, PSCs tem eficiências bastante inferiores (Lee, *et al.*, 2011), como pode ser notado na Figura 1. Isto decorre do fato dos dispositivos inorgânicos possuírem *bandgaps* de energia menores que os orgânicos, tornando-os mais aderentes ao espectro solar (Silva, 2016). Além disso, a energia de dissociação dos éxcitons em dispositivos inorgânicos pode ser alcançada com a temperatura ambiente, o que torna a cisão das cargas imediata, gerando elétrons e buracos livres mais facilmente (Bagher, 2014).

Por isso, para melhorar sua eficiência é importante buscar algumas propriedades nos polímeros conjugados utilizados na camada ativa:

- Pequeno *bandgap* e larga faixa de absorção do espectro eletromagnético;
- Baixa energia do nível HOMO;
- Elevada massa molar para aumentar a corrente elétrica fotogerada;
- Mobilidade elevada dos portadores de carga para evitar perda de corrente elétrica fotogerada;
- Boa solubilidade e adequada compatibilidade com derivados de fulereno, visando obter filmes finos, estáveis e homogêneos por processos via solução.

2.5.2 Funcionamento teórico das PSCs

Os painéis fotovoltaicos tem como fonte energética o espectro da luz solar, que é uma fonte extremamente estável e renovável, com irradiância equivalente a 1366 W.m^{-2} na superfície da atmosfera terrestre, e considerando possíveis perdas, a mesma chega na superfície da Terra com aproximadamente 1000 W.m^{-2} de irradiância (Silva, 2016).

Dispositivos fotovoltaicos usam a energia dos fótons absorvidos provenientes da luz solar para criar portadores livres de cargas (elétrons e buracos eletrônicos), que, por sua vez, podem gerar trabalho elétrico. No caso das PSCs, são utilizados materiais orgânicos como camada ativa para essa conversão de energia. Diferentemente dos dispositivos fotovoltaicos inorgânicos que são capazes de gerar

tais portadores livres diretamente da absorção de fótons, materiais orgânicos não tem essa eficiência, sendo o processo de geração energética algo mais complexo (Chiechi, *et al.*, 2013).

Nas PSCs, a absorção dos fótons excita e promove um éxciton (por exemplo, um par elétron-lacuna) para a banda de condução, que deve ser logo separado em portadores livres antes que este decaia para a banda de valência novamente. Essa cisão ocorre na interface entre dois materiais que compõem a camada ativa, um aceitador e um doador, que criam no interior do material um campo elétrico local (Chiechi, *et al.*, 2013).

A Figura 15 mostra de forma esquemática uma típica arquitetura de uma PSC e como ocorre esse processo de cisão de cargas, que seguem as seguintes etapas (Cheng, *et al.*, 2011):

1. Um fóton é absorvido tanto pelo material doador quanto pelo aceitador, criando um éxciton.
2. O éxciton inicia sua difusão em direção à interface doador-aceitador.
3. O éxciton chega à interface doador-aceitador e sofre cisão, onde um elétron é transferido para o aceitador, ou o buraco é transferido para o doador. Nessa etapa, apesar de estarem em diferentes moléculas, as cargas continuam associadas por atração de Coulomb.
4. A tensão existente, devido ao campo elétrico local, supera essa atração das cargas, e elas são finalmente dissociadas em dois portadores de cargas livres, um elétron (e^-) e um buraco (h^+). Os elétrons migram para o catodo através do material aceitador de elétrons e os buracos para o anodo via fase doadora.
5. As camadas interfaciais garantem a extração de forma unipolar dos portadores de cargas, fotogerados na camada ativa, para os eletrodos.

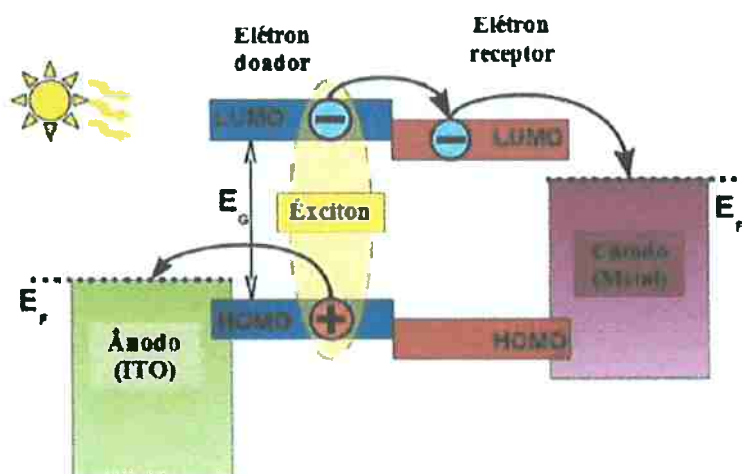


Figura 15 - Ilustração de uma montagem de uma PSC com esquema de funcionamento da separação das cargas (RWTH Aachen Physik: "Organic Thin Films").

A síntese de polímeros conjugados doador-aceitador (D-A) ou a utilização de blendas com essa configuração tem a função de facilitar a dissociação de carga dos éxcitons na interface das duas unidades. A Figura 16 exemplifica os limites HOMO, LUMO e respectivos "*bandgaps*" de energia (E_g) de um doador, de um aceitador e quando da mistura das duas unidades, onde o limite HOMO se situa, via de regra, na unidade doadora e o LUMO na unidade aceitadora. O uso desta estratégia na formulação da camada ativa permite a obtenção de barreiras de energia (E_g) menores, expandindo a faixa de absorção de fotons com comprimentos de onda maiores (Li, *et al.*, 2014).

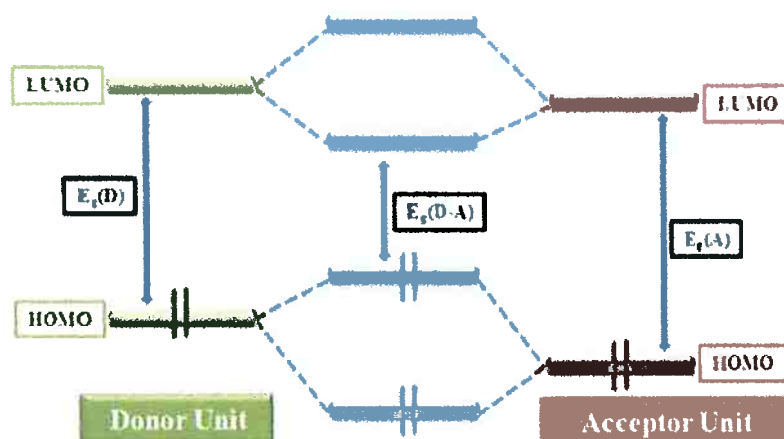


Figura 16 – Orbitais moleculares de unidades doadoras, aceitadoras e da mistura dos dois componentes com seus respectivos “bandgaps” (Kularatne, *et al.*, 2013).

Portanto, quando se trata de uma PSC é comum procurar por polímeros conjugados com baixo *bandgap* na composição da camada ativa para, assim como já foi dito, aumentar a faixa de absorção de fótons provenientes da radiação solar e, conseqüentemente, aprimorar a promoção de éxcitons da banda de valência para a banda de condução. No entanto, sabe-se também da literatura que esse ajuste dos *bandgaps*, e níveis LUMO e HOMO tanto das unidades doadoras quanto das aceitadoras, como visto na Figura 16, deve ser feito, porém, afim de não causar uma queda na tensão de circuito aberto (V_{oc}) e na força de separação de cargas, seja do polímero conjugado ou da blenda polimérica utilizados como camada fotoativa. Isso, pois dependendo das unidades aceitadoras e doadoras utilizadas o *bandgap* resultante da combinação entre as duas unidades/materiais pode ficar muito baixo e, como o V_{oc} do material pode ser aproximado por esse *bandgap* da diferença energética entre o LUMO do aceitador e o HOMO do doador, a eficiência da célula solar pode ser prejudicada, já que o V_{oc} tem um papel fundamental na conversão energética das PSCs (como descrito em 2.5.4), e é por essa razão que muitos pesquisadores buscam polímeros com menores níveis HOMO ou maiores LUMO, afim de aprimorar o V_{oc} e, assim, a eficiência da célula (Gedefaw, *et al.*, 2016; Kronholm & Hummelen, 2008). Além disso, quando um fóton é absorvido um éxciton é excitado, e este éxciton resultante perde uma certa quantidade de energia equivalente a Δ_H (delta de energia entre o HOMO do doador e o HOMO do aceitador) ou Δ_L (delta de energia entre o LUMO do doador e o LUMO do aceitador) ao dissociar-se em um buraco e um

elétron na interface doador/aceitador. Isso deve-se ao fato de que a força motriz de dissociação de cargas na interface doador/aceitador são os Δ_H e Δ_L e, portanto, esses valores não podem ficar abaixo da energia mínima para a dissociação dos éxcitons, caso contrário esse tenderá a decair de volta para a banda de valência sem causar a separação dos portadores de cargas (Chiechi, *et al.*, 2013). No entanto, sabe-se, empiricamente, que $\approx 0,3$ eV já é suficiente para causar essa cisão de cargas e que qualquer excesso de energia é dissipada e não contribui para aumentar o V_{oc} (Servaites, *et al.*, 2009).

Logo, o desenvolvimento das PSCs encontra-se em uma situação, onde a redução do *bandgap* do polímero, para aumentar a absorção de fótons, sem prejudicar a separação de cargas e o V_{oc} é um grande obstáculo para a obtenção de dispositivos com alta eficiência (Kularatne, *et al.*, 2013).

2.5.3 Arquitetura das PSCs

Materiais doadores de elétrons, via de regra nas PSCs, são polímeros conjugados (tipo-*p*, por exemplo) ricos em elétrons (com baixo potencial de ionização, perdem elétrons do HOMO), enquanto os aceitadores (tipo-*n*) são materiais com elevada afinidade eletrônica (aceitam elétrons no LUMO), como o fulereno e seus derivados (Figura 17).

Atualmente, a arquitetura que têm se mostrado mais eficiente se baseia no conceito de dispositivos poliméricos do tipo heterojunção (Yu, *et al.*, 1995), como mostra o item c) da Figura 18 e a Figura 19, onde a camada ativa, posicionada entre os dois eletrodos (catodo e anodo), consiste em uma blenda de dois materiais, um com propriedades de doador de elétrons e outro com propriedades de aceitador de elétrons (Parenti, *et al.*, 2011). Os dois materiais são misturados formando uma rede da blenda na camada ativa, causando um grande aumento da área interfacial doador-aceitador disponível para a dissociação dos éxcitons (Kularatne, *et al.*, 2013).

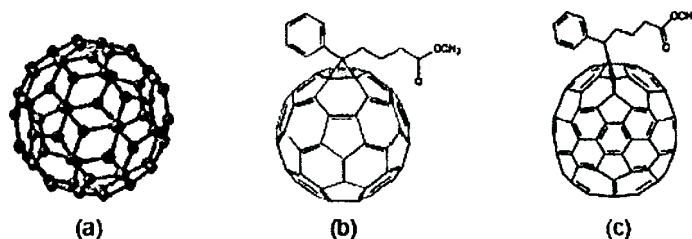


Figura 17 - Estrutura química de alguns aceptores de elétrons comumente usados em PSCs: (a) fulereno-C60, (b) PC60BM e (c) PC71BM13 (Cassemiro, 2013).

No entanto, diferentes arquiteturas ainda são possíveis soluções para a construção de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) além das heterojunções, como monojunções, bijunções até multijunções.

O conceito mais simples na arquitetura dos dispositivos desenvolvidos foi baseado na estrutura de monojunção, onde só há uma cama ativa, disposta entre os dois eletrodos e composta somente pelo polímero semicondutor (Figura 18a). Já os dispositivos do tipo bijunção são baseados no conceito de interfaces doadoras (D) e aceitadoras (A) de elétrons, assemelhando-se a uma junção p-n em células solares inorgânicas, formando um dispositivo “bicamada” (Figura 18b).

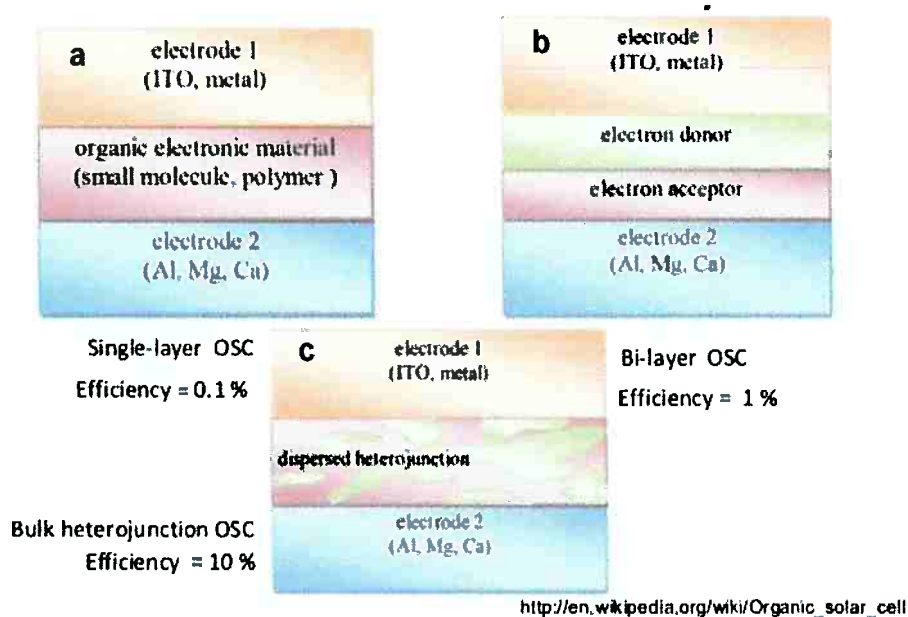


Figura 18 – Configuração das diferentes arquiteturas dos dispositivos fotovoltaicos. a) dispositivo monojunção; b) bijunção e c) heterojunção.

Em todas as arquiteturas citadas acima, a camada ativa é disposta entre dois eletrodos que tem diferentes funções e propriedades. No pólo positivo, é utilizado o óxido de índio e estanho (ITO), um material transparente, como anodo de alta função trabalho; e do outro lado, como catodo, um eletrodo de baixa função trabalho como o alumínio. Além dos eletrodos, atualmente tem sido bastante usual a utilização do poli(3,4-etilenodioxitiofeno): (poli estireno sulfonado), ou PEDOT:PSS, sobre o ITO como uma camada de bloqueio. O PEDOT:PSS tem sido empregado por alguns fatores positivos como: atuar como camada injetora de buracos para a camada ativa, função de aplainar a superfície dos ITOs e facilitar a transferência de buracos da camada ativa para o anodo (Kularatne, *et al.*, 2013).

Camadas de bloqueio tanto de buracos como de elétrons (Figura 19) não estão presentes em todos os dispositivos fotovoltaicos, porém sua utilização está se tornando cada vez mais corriqueira para evitar que camadas de materiais doadores/aceitadores estejam em contato direto com ambos os eletrodos (Chiechi, *et al.*, 2013).

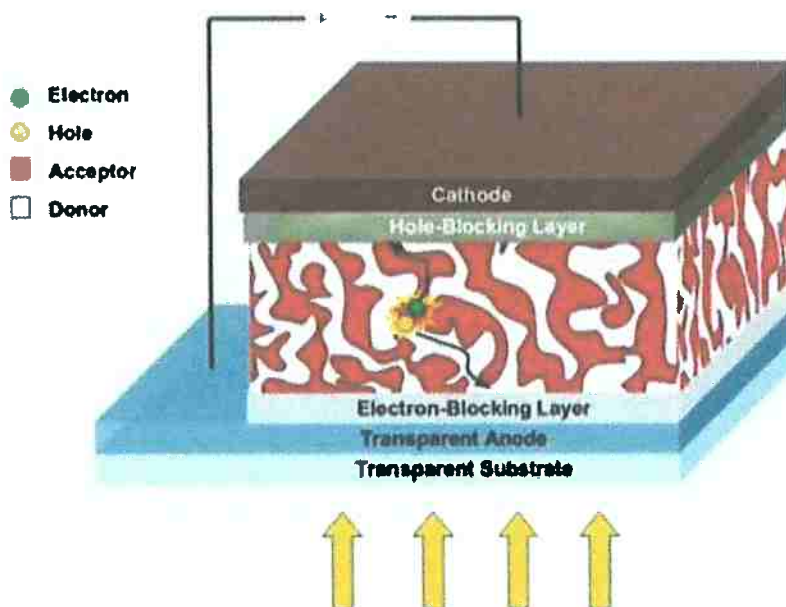


Figura 19 - Exemplo de aplicação de camadas de bloqueio em uma PSC heterojunção. Na figura, uma camada separando o catodo da camada ativa, e outra o anodo da camada ativa (Paddock, 2012).

Como pode ser visto na montagem da Figura 19, ao se evitar o contato direto dos eletrodos com a camada ativa, se garante propriedades importantes do ponto de vista da eficiência e da estabilidade fotoquímica dos dispositivos orgânicos. Nesse sentido pode-se citar algumas das funções das camadas de bloqueio (Steim, *et al.*, 2010):

- I. proteção da camada ativa de possíveis reações/oxidação,
- II. auxílio no transporte de cargas,
- III. formar um contato seletivo para os transportadores de um único tipo de carga (transporte unipolar), bloqueando a passagem de elétrons/buracos.
- IV. ajuste dos níveis energéticos entre a camada ativa e os eletrodos,
- V. redução da rugosidade na interface dos TCOs.

2.5.4 Cálculo de eficiência de uma célula solar

Toda célula solar é, também, um diodo, que apresenta uma curva de diodo bastante característica quando polarizada no escuro. Porém, quando iluminada esta causa uma corrente elétrica que percorre contrária à ddp gerada na polarização (UNC Charlotte, 2012). Esta é a chamada corrente de fuga, e é um dos parâmetros encontrados quando do teste das células solares, que são necessários para que o dispositivo seja caracterizado quanto à eficiência. Pode se dizer, que se essa energia gerada for equivalente à energia incidente irradiada pela luz solar sobre a área da célula, teremos uma eficiência de 100%. Portanto, a eficiência é por definição a razão entre a energia gerada pela célula sobre a energia solar incidente (Bian, *et al.*, 2012).

Em medições elétricas de tensão e corrente são feitas duas medições aplicando-se um intervalo de tensão nos eletrodos dos dispositivos, para obter-se as respectivas correntes elétricas gerando duas curvas distintas: uma curva com dispositivos sem receber iluminação e outra com dispositivos recebendo iluminação (Figura 20) (Chiechi, *et al.*, 2013). Os principais parâmetros identificados a partir dessas duas curvas são a tensão de circuito aberto V_{oc} (tensão V no dispositivo quando a densidade de corrente é nula), densidade de corrente de curto circuito J_{sc} , ou I_{sc}/A , (corrente fotogerada nos eletrodos, quando a tensão elétrica é igual a zero) e FF o fator de preenchimento, mostrados na Figura 20.

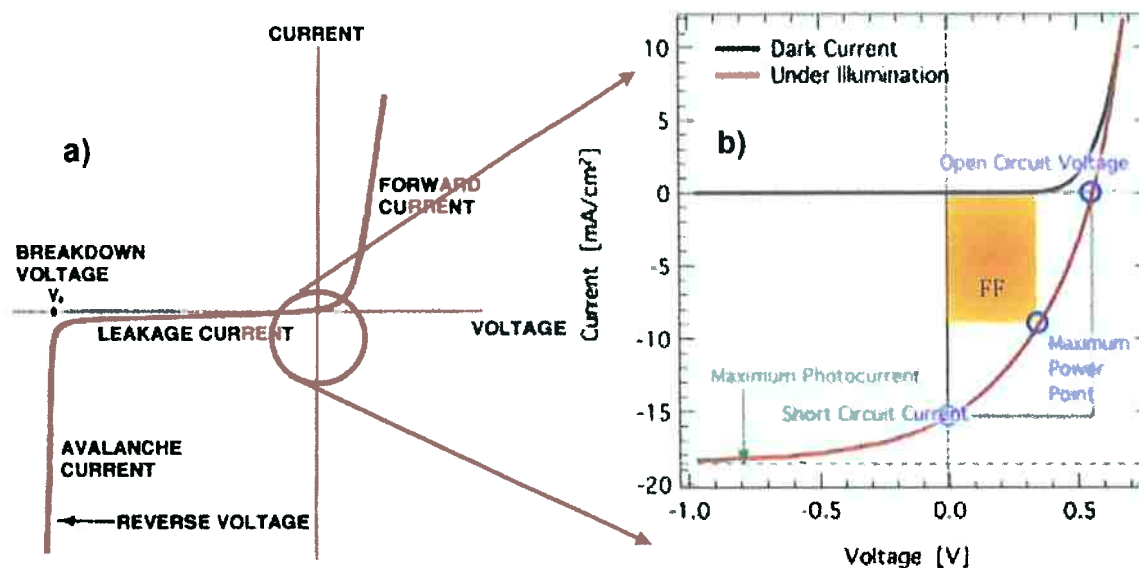


Figura 20 - Exemplo de uma curva densidade de corrente vs tensão característica de uma célula solar. a) em maior escala, ilustra a corrente de fuga ("leakage current"), voltagem "breakdown" e a curva de diodo característica; b) em menor escala, corrente de curto-circuito (J_{sc} , "short circuit current"), a tensão de circuito aberto (V_{oc} , "open circuit voltage"), o fator de preenchimento (FF) e ponto de potência máxima ("maximum power point") estão ilustrados (UNC Charlotte, 2012).

O fator de preenchimento FF é a quantidade de energia elétrica que pode ser extraída de uma célula fotovoltaica, corresponde ao quociente entre a energia máxima extraída e a máxima energia teórica que poderia ser produzida pelo dispositivo (Silva, 2016):

$$FF = \frac{V_{max} \cdot J_{max}}{V_{oc} \cdot J_{sc}} \quad (1)$$

Equação 1 - Equação para o cálculo do fator de preenchimento em células solares

A potência máxima fotogerada, P_{max} , é o ponto da curva $J \times V$ em que o produto entre a tensão e a corrente (potência elétrica) apresenta o valor máximo. Correspondendo ao ponto de operação da célula onde há maior eficiência.

Conhecendo esses parâmetros, já é possível calcular a eficiência de conversão da célula solar η , através da Equação 2 (Chiechi, *et al.*, 2013), onde P_{in} é a máxima potencia incidente e A é a área do dispositivo.

$$\eta = FF \cdot \frac{I_{SC} \cdot V_{OC}}{A \cdot P_{IN}} \quad (2)$$

Equação 2 – Equação para o cálculo da eficiência de conversão em células solares.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- i. preparação de um copolímero contendo unidades de fluoreno, tiofeno e benzotiadiazol (PFTB) para uso como camada ativa de célula solar polimérica;
- ii. caracterização do copolímero obtido no estudo (solubilidade, FTIR, DSC, TGA, espectroscopia UV-Vis, entre outros);
- iii. preparação de blendas de PFTB com poli(9,9-dioctilfluoreno) (PF) e com derivado de fulereno;
- iv. caracterização das propriedades dos produtos obtidos no item iii;
- v. preparação de diodos emissores de luz (OLEDs) e células solares poliméricas (PSCs);
- vi. caracterização dos dispositivos OLEDs e PSCs;

A caracterização do copolímero envolve ensaios físicos e químicos, visando o conhecimento das estruturas químicas do copolímero e das características das blendas formadas em termos de composição, suas propriedades ópticas, térmicas e a morfologia dos filmes formados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PMT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo domina processos sintéticos para a preparação de polímeros conjugados, utilizando a reação de Suzuki. O copolímero sintetizado e estudado está representado na Figura 8. Parte das atividades foi realizada no PSI (Departamento da Engenharia de Sistemas Eletrônicos), tais como testes, análises e montagem parcial dos dispositivos. O trabalho desenvolvido está integrado a outros trabalhos de pesquisa desenvolvidos no Laboratório de Engenharia de Macromoléculas

4.1 Equipamento

4.1.1 Spin coater

O equipamento utilizado para a fabricação de filmes poliméricos, o *spin-coater* (Yong *et al.*, 2007) (Mu *et al.*, 2007), está esquematizado da Figura 21, no qual foi aplicada a técnica do *spin-coating*, que consiste em um suporte para amostras giratório, o “*chuck*”, que é preso a um eixo de motor.

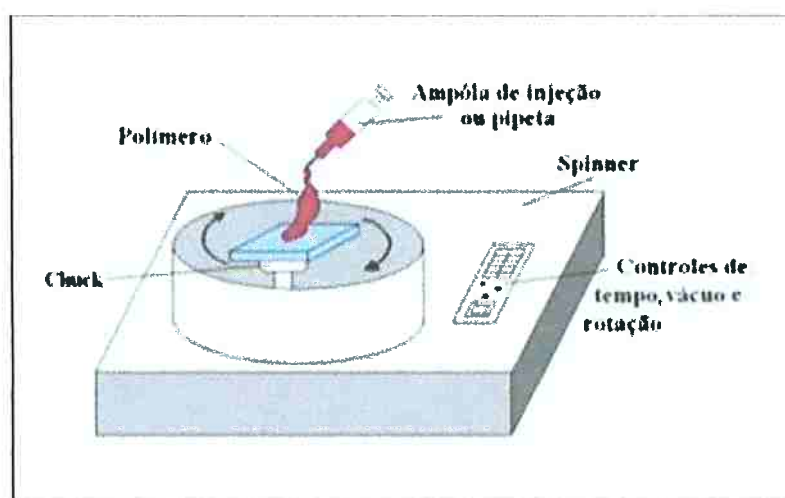


Figura 21 - Esquema indicando a deposição do polímero e a rotação do “chuck”, com a possível configuração da velocidade e tempo de rotação, possibilitando diferentes espessuras de filmes (Santos, 2009).

4.1.2 Metalizadora

A metalizadora (Liu *et al.*, 2007) (Nakayama *et al.*, 2008), utilizada nas etapas de evaporação térmica e deposição de alumínio (com 99,9% de pureza) para a formação do catodo metálico do dispositivo, pertence ao LSI (Laboratório de Sistemas Integráveis).

No interior da câmara de deposição (Figura 22) há um cadinho de tungstênio para aquecimento do filamento de alumínio a ser depositado. A espessura da camada de alumínio formada é de ≈ 58 nm, e é formada com uma taxa de evaporação de ≈ 2 nm/s. Logo acima do cadinho, a metalizadora conta, também, com os suportes para os dispositivos, que neste caso contém os filmes poliméricos sobre os quais será depositada a camada catódica de alumínio.

A Figura 22 mostra uma foto tirada da metalizadora do LSI.

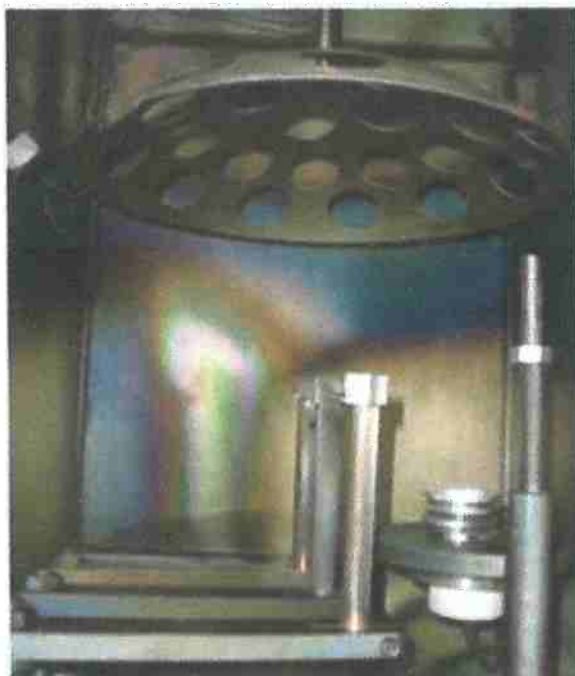


Figura 22 – Foto do interior da metalizadora do LSI (Santos, 2009).

4.1.3 Analizador de parâmetros de semicondutores, colorímetro e espectrorradiômetro

Os dispositivos foram submetidos a ensaios elétricos e dados da corrente elétrica em função da voltagem, bem como a luminosidade e coloração/cromaticidade da eletroluminescência foram coletados. Para isso, foram utilizados principalmente três equipamentos, fonte e traçador de curvas tensão-corrente, colorímetro e espectrorradiômetro, todos pertencentes ao LME.

4.1.3.1 *Fonte de energia*

Uma Fonte de energia, da marca *Keithley* modelo 2400 *Source Meter*. Este equipamento impõe e lê a tensão e a corrente. É estabelecido o intervalo de corrente e feita a varredura após conectar as pontas de prova ao dispositivo. Neste projeto o intervalo de corrente aplicado foi de 0 a 30 mA.

A Figura 23 mostra uma foto do equipamento fonte e medidor de corrente e tensão utilizado.



Figura 23 - Foto do medidor e fonte e corrente e tensão, mostrando também o visor indicando os valores de corrente e tensão aplicados ao dispositivo (Santos, 2009).

Determinou-se, também, o tempo de integração, que é o passo da corrente elétrica com o passar do tempo até atingir a corrente limitante. Quanto maior o tempo

de integração, maior será o número de medições e, conseqüentemente, mais refinada será a média encontrada para cada ponto no gráfico. Para finalizar as medições, os dados obtidos pelo equipamento são gravados em arquivos com código do tipo ASCII (com extensão .txt).

4.1.3.2 Colorímetro

Um colorímetro (Visser, 2008) (Khan *et al.*, 2008) da marca *Konica-Minolta* modelo SC-100A (Figura 24) foi utilizado juntamente com a fonte da *Keithley* e ambos foram conectados a uma CPU e sincronizados através de um *software* (projetado com programa *LabView*), especialmente para funcionarem de modo simultâneo.



Figura 24 - Foto do colorímetro utilizado neste projeto (Santos, 2009).

Com este equipamento é possível obter diretamente no programa *Lab View* a medição da luminosidade (em unidade cd.m^{-2}) dos dispositivos e as coordenadas de cromaticidade X e Y (com precisão de até duas casas decimais). O diagrama de cromaticidade padrão está representado na Figura 25 abaixo.

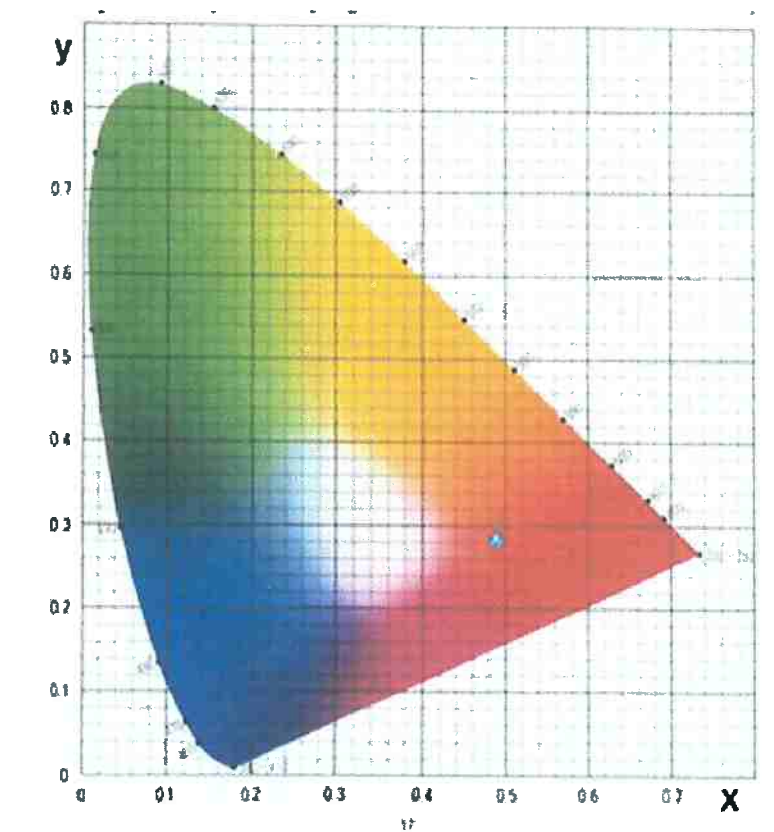


Figura 25 - Diagrama de cromaticidade, definido pelas coordenadas (x,y) é acrescido de um terceiro valor Y, que corresponde à refletância, percentualmente relativa a 100%, sendo conhecido como "Espaço de Cor Yxy" (Fonte: <http://www.arq.ufsc.br>).

4.1.3.3 Espectrorradiômetro

Para as medições de comprimentos de onda gerados pela emissão da luminância dos dispositivos, utilizamos o espectrorradiômetro da marca *Ocean Optics* (C.-H. Kim, J. Shinar, 2002), modelo HR 2000 polarizando os dispositivos com o equipamento da *Keithley*.

Este equipamento funciona através de uma fibra óptica conectada diretamente sobre a área ativa do dispositivo e um cabo com saída USB. Através do *software* fornecido pelo próprio fabricante, foi possível obter os espectros. Para avaliar tanto o comprimento de onda quanto a intensidade do pico de emissão, foram aplicadas corrente e tensão constantes mudando os dispositivos a serem testados.

O espectrômetro utilizado, do LME, está na Figura 26.



Figura 26 - Espectrômetro utilizado nas medições dos dispositivos (Santos, 2009).

4.1.4 Espectrofotômetros UV-Vis e de fluorescência

Para as análises de emissão e absorvância do polímero estudado foram utilizados dois espectrofotômetros (ambos pertencentes ao Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM), do Departamento de Engenharia de Materiais da USP): UV-Vis modelo Cary 50 Conc da Varian (Figura 27), e fluorímetro modelo Eclipse da Varian, ambos conectados a CPUs com o *software Simple Reads* pelo qual os dados de emissão e absorvância eram convertidos em linguagem computacional, e já plotados em gráficos e tabelas.



Figura 27 - Espectrofotômetro modelo Cary 50 Conc, Varian.

Para medições de emissão e absorbância os equipamentos são utilizados em sincronia, no qual através do *UV-Vis* encontra-se o espectro de maior absorção do polímero, e com esse valor aplica-se, através do *software Simple Reads* no fluorímetro encontrando-se, então, a faixa do espectro de maior emissão.

4.1.5 Simulador solar

Para os testes de eficiência das células solares, foi utilizado um simulador solar da marca SOLAR LIGHT, modelo XPS-300TM (espectro AM 1.5G - ASTM G173-03, 1000 W/m², 25 °C) (Figura 28).



Figura 28 - Simulador solar utilizado na caracterização das PSCs.

O equipamento simula o espectro da luz solar através de uma lâmpada de alta potência com altura e intensidade reguláveis.

4.2 Materiais

Para a realização do experimento, ensaios e demais processos envolvidos no projeto foram utilizados os seguintes materiais:

- Água destilada;
- Cuba de vidro para o banho de silicone;
- Balança digital com precisão de 10^{-4} g.
- Balão de duas bocas;
- Béqueres para manipulação de material/solução;
- Câmara “glove-box” com luvas apropriadas;
- Condensador Allihn (condensador de bolas);
- Cubetas transparentes de quartzo, caminho ótico de 1 cm (para os espectrofotômetros);
- Filtros (MILLIPORE, modelo Millex HV RC 0,5 μm);
- Funil de decantação;
- Lâminas de vidro (25 x 25 mm)

- Microseringas de precisão (Hamilton, modelo MICROLITER);
- Pipetas tradicionais de vidro e automáticas;
- Suporte universal com garras;
- Termometro digital;
- Tubos de ensaio;
- Vidraria comum de laboratório;

4.2.1 Reagentes

Para a realização das reações de síntese e todos os processos relacionados foram utilizados os seguintes reagentes e solventes: **1)** 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bis (ácido borônico pinacol éster) (Sigma-Aldrich, fórmula empírica $C_{18}H_{26}B_2N_2O_4S$, MM=388,10, pureza >95%); **2)** 9,9-dioctifluoreno-2,7-ácido diborônico (Sigma-Aldrich, forma empírica $(OH)_2BC_6H_3C(C_{12}H_{25})_2C_6H_3B(OH)_2$, MM=590,49, pureza > 97%); **3)** 2,5-dibromotiofeno (Sigma-Aldrich, fórmula empírica $C_4H_2Br_2S$, MM=241,93, pureza >95%); **4)** catalisador de paládio ($P(Ph_3)_4Pd$); **5)** xileno (Sigma-Aldrich, $C_6H_4(CH_3)_2$, pureza >98,5%); **5)** tetrahidrofurano (Sigma-Aldrich, C_4H_8O , anidro, pureza >99,9); **6)** peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , solução aquosa 50 %); **7)** clorofórmio (Sigma-Aldrich, $CHCl_3$, pureza >99,5%); **8)** metanol (Sigma-Aldrich, CH_3OH , pureza >99,8%); **9)** diclorometano (Sigma-Aldrich, CH_2Cl_2 , pureza >99,8%).

4.3 Síntese polimérica

A síntese do polímero PFTB, poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)], foi realizada através da reação de acoplamento de *Suzuki* em três fases. Ao sistema experimental foram aplicadas medidas necessárias para minimizar problemas que possam prejudicar as propriedades do polímero e, consequentemente, o funcionamento dos dispositivos a serem criados a partir dele.

4.3.1 Sistema experimental

Para que as reações ocorressem na ausência de distúrbios de fatores externos, inicialmente em uma câmara "glove-box" (Figura 29) injetou-se gás nitrogênio afim de criar uma atmosfera inerte, com uma umidade relativa interna inferior a 20%. Assim que as condições necessárias foram atingidas os componentes da reação

(previamente pesados em balança eletrônica com precisão de 10^{-1} mg) foram misturados no interior de um balão de duas bocas juntamente com um agitador magnético. Já com os reagentes no balão, uma de suas bocas foi tampada com uma tampa de borracha natural e na outra foi acoplada um condensador.

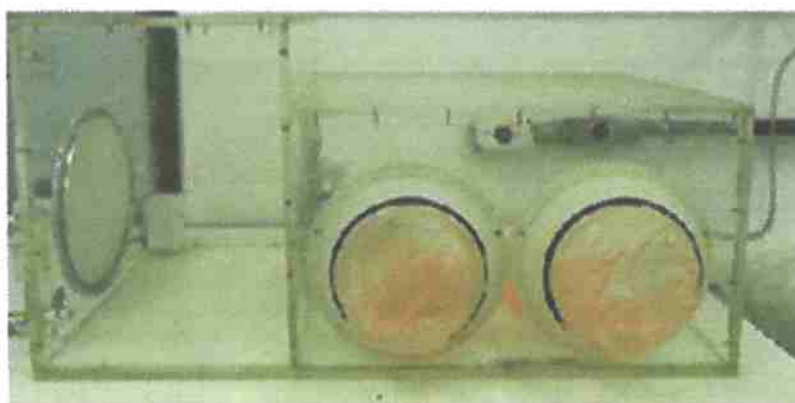


Figura 29 - Câmara “glove-box” onde foi realizada a mistura dos reagentes no balão de duas bocas. Pela parte lateral esquerda da câmara foram inseridos os materiais e reagentes em seu interior; pela parte frontal foi realizado o manuseamento através das luvas hermeticamente acopladas à câmara.

O balão contendo os reagentes pesados e misturados foi levado à capela de exaustão, inserindo-o em um banho termostático de silicone líquido já sob aquecimento através de uma placa de aquecimento com agitação magnética, mantendo o sistema experimental a $\approx 75^{\circ}\text{C}$, juntamente com um termômetro no interior do banho auxiliando no controle da temperatura. Na camisa do condensador, água corrente foi utilizada para resfriar os vapores dos reagentes voláteis (solventes orgânicos e água principalmente) e nitrogênio gasoso foi injetado no sistema quando necessário para manter a atmosfera inerte. A Figura 30 mostra uma foto do sistema experimental utilizado.



Figura 30 - Foto do sistema experimental contendo o balão de duas bocas, banho termostático de silicone, placa de aquecimento e agitação magnética, condensador, hastes e termômetro.

4.3.2 Procedimento experimental

Na síntese do PFTB (poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)]), ao balão de duas bocas acoplado a um condensador Allihn (condensador de bolas), em banho de silicone aquecido a uma temperatura $\approx 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, foram adicionados 1 mmol do monômero 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bis (ácido borônico pinacol éster) (0,391 g) e 2 mmol do monômero 2,5-dibromotiofeno (0,484 g), juntamente com 15 mL de solventes orgânicos (10 mL de xileno + 5 mL THF (tetrahidrofurano)). Também foram adicionadas 10 gotas de Aliquat III (0,39 g), que age como um agente de transferência de fase, facilitando a migração de um reagente de uma fase para outra fase, ao localizar-se preferencialmente na interface onde ocorre a reação, 15 mL de solução salina 30% $\text{K}_2\text{CO}_3\text{(aq)}$ (4,5035 g), além do catalisador a base de paládio ($\text{P(Ph}_3\text{)}_4\text{Pd}$) (0,017 g). Com o sistema experimental sob agitação e aquecimento, iniciou-se a primeira fase da reação de *Suzuki* para a formação do produto intermediário 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol, a partir dos dois monômeros iniciais.

Esse sistema foi mantido sob agitação durante 72 horas, e então foi adicionado 1 mmol do reagente 9,9-dioctifluoreno-2,7-ácido diborônico (0,478 g), iniciando assim, a segunda fase da reação, que permaneceu sob as mesmas condições de agitação e aquecimento durante mais 72 horas. Após esta etapa, deu-se início à última fase (esta fase só foi iniciada após teste com secagem de uma alíquota da solução polimérica em tubo de ensaio). Para esta terceira e última fase foi adicionado 0,5 mmol de ácido benzenoborônico (0,061 g), responsável por terminar a reação e eliminar possíveis grupos halogenados terminais da cadeia polimérica.

A Figura 31 mostra um esquema simplificado da reação de polimerização do PFTB.

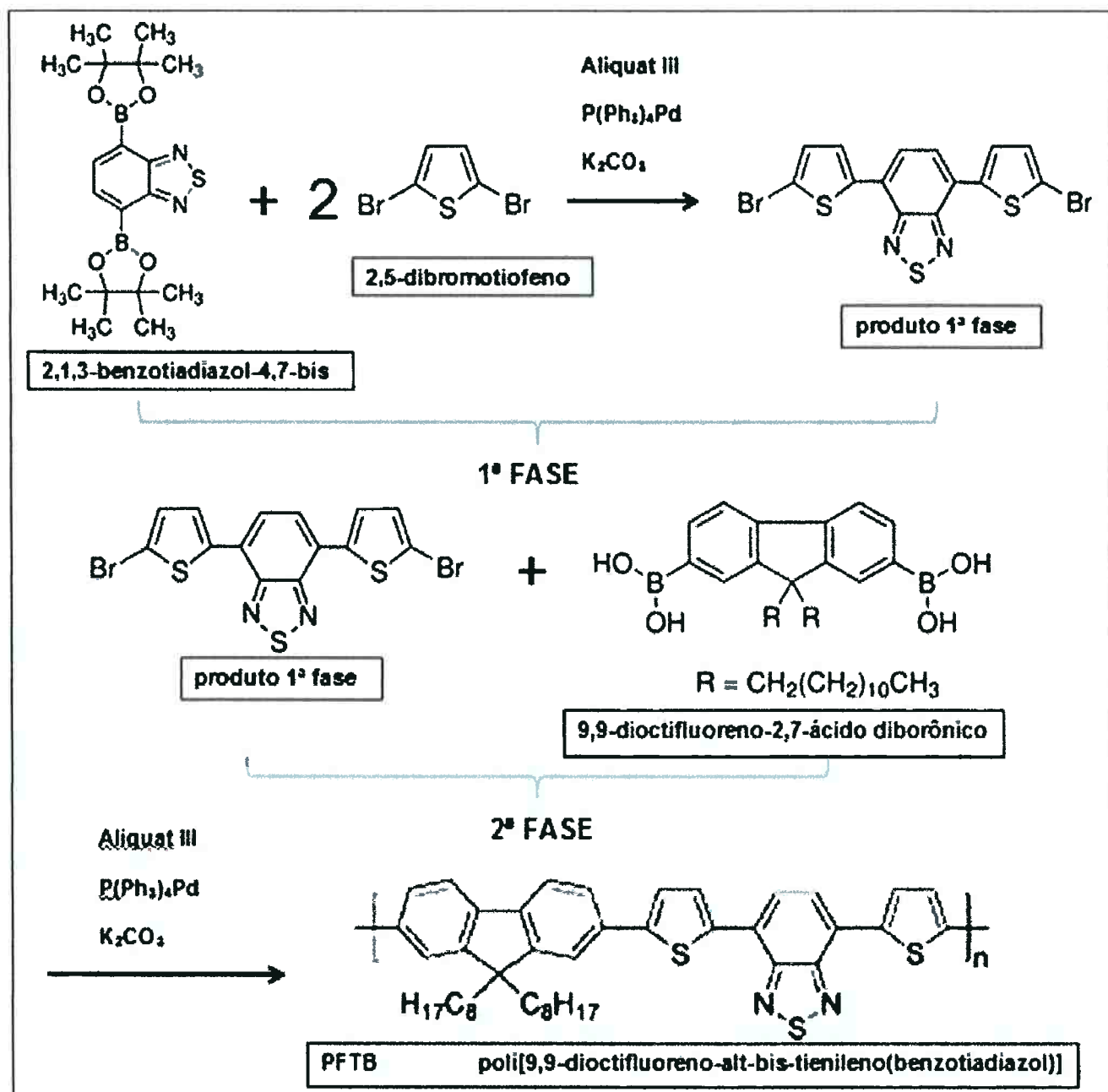


Figura 31 - Esquema simplificado da rota sintética para a obtenção do PFTB (poli[9,9-dioctilfluoreno-alt-bis-tienileno(benzotiadiazol)]).

Sempre que necessário alguns mililitros dos solventes orgânicos (xileno e THF) eram adicionados ao sistema, pois não foi possível manter a total vedação do sistema e parte desses compostos voláteis eram perdidos ao longo do tempo.

Após o término da reação foi realizada a purificação do polímero, no qual todo o produto gerado ao fim da reação foi carregado em um funil de decantação

juntamente com a adição de água destilada e diclorometano. Após lavagens sucessivas com agitação vigorosa, toda a fase aquosa foi descartada; esse processo de lavagem foi repetido três vezes. Em seguida, o mesmo processo de lavagem foi realizado com peróxido de hidrogênio, repetindo-se cinco vezes. Após estas lavagens, o líquido descartado encontrava-se perfeitamente límpido, garantindo-se, dessa forma, a remoção dos subprodutos e dos compostos boronados que não reagiram, bem como o catalisador.

Por fim, com a solução contendo o polímero e os solventes orgânicos, foi realizado o processo de purificação por dissolução e precipitação. Para isso, efetuou-se primeiramente a retirada do solvente orgânico através de um evaporador rotativo, com auxílio também de estufa a vácuo, até restar somente o polímero sólido no balão. O polímero foi, então, dissolvido em clorofórmio e precipitado em metanol, repetindo-se esse processo três vezes, com posterior secagem em estufa a vácuo até atingir massa constante.

4.4 Preparação de dispositivos: limpeza, deposições e metalização

Durante o estudo foram preparados dispositivos para duas finalidades distintas, utilizando o mesmo polímero (PFTB) como camada ativa, no caso, para a montagem de PLEDs e PSCs.

4.4.1 Montagem dos PLEDs

4.4.1.1 *Limpeza das lâminas*

A limpeza química ou pré-limpeza das lâminas de microscópio é uma das etapas mais importantes do processo de fabricação dos dispositivos, pois é nela que as impurezas, pó, particulados sobre o ITO são removidos juntamente com possíveis gorduras aderidas. Para isso, foram utilizados dois métodos distintos de limpeza.

O primeiro método consistia em uma limpeza química, onde inicialmente as lâminas, com dimensões de 25 x 25 mm, foram lavadas individualmente com bucha macia e detergente, e depois colocadas verticalmente em um porta-amostra imersas em solução de acetona e levadas para o banho de ultrassom, onde ficaram por 30 minutos. Em seguida, a acetona foi retirada e substituída por solução de álcool

isopropílico, onde também ficaram por mais 30 minutos em banho de ultrassom. E por último, o álcool isopropílico foi substituído pelo solvente do copolímero (no caso o clorofórmio), que após permanecerem em ultrassom por mais 30 minutos, foram secas em estufa à vácuo.

O segundo método consistia em limpar, primeiramente, as lâminas com detergente doméstico e luvas cirúrgicas, e depois, com a ajuda de cotonete, esfregar o agente de limpeza (Aquabrilho®, Adespec comercial) sobre a superfície com filme de ITO a ser utilizada na deposição.

4.4.1.2 Corrosão do ITO

Essa corrosão é responsável pela formação da região ativa do dispositivo e também da formação do eletrodo anodo.

Para se delimitar a região ativa desse dispositivo foi utilizada uma fita adesiva (fita mágica marca 3M) como máscara protetora, então, a região ativa e o eletrodo foram pintados com esmalte acrílico. Após a secagem do esmalte, foi retirada a fita adesiva, deixando uma região do ITO exposta que foi logo em seguida corroída. Foi feita uma corrosão úmida, friccionando o ITO exposto, com algodão (cotonete) umedecido com uma solução de HCl e pó de zinco, este usado como catalisador.

Logo após a corrosão, o esmalte que protegia a área ativa do dispositivo e a região do anodo foram removidos com acetona e, então, os substratos foram tratados com atmosfera de ozônio para limpeza da superfície, e assim, permitir maior adesão com a camada superior (PEDOT:PSS) a ser depositada na etapa posterior.

4.4.1.3 Processo de deposição por “spin coating” dos PLEDs

Para os PLEDs foram realizadas duas séries de montagens, onde variou-se a composição da camada ativa, como também, a presença/ausência de uma camada injetora de elétrons formada pelo AZO (“Aluminium-doped Zinc Oxide”).

- **1ª série de montagem**

Na primeira deposição foram adotadas as seguintes condições:

1. Velocidade de rotação do *spinner*: 3000 rpm;
2. Tempo de rotação: 1 minuto;
3. Tempo de evaporação de cada camada: 5 minutos;
4. Composição da camada ativa: PFTB puro;
5. Concentração da solução polimérica: solução 1% (10 mg de soluto:1,00 mL de solvente);
6. Arquitetura: vide Figura 32.

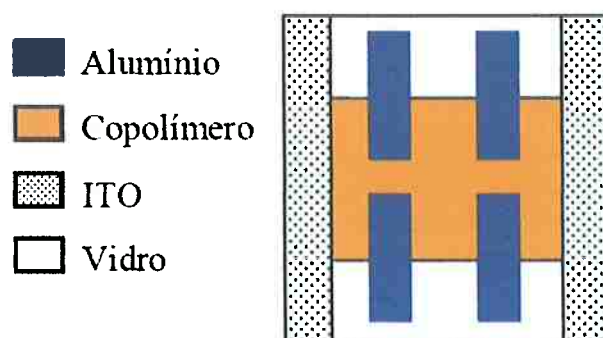


Figura 32 - Imagem ilustrando o resultado da primeira montagem dos PLEDs (Correa, 2009).

Primeiramente, os polímeros PEDOT:PSS e PFTB a serem depositados foram inicialmente solubilizados em água e clorofórmio, respectivamente, em uma proporção de 1:100 (massa de polímero (g) : volume de solvente (mL)), criando-se uma solução polimérica de 1%, que em seguida foi filtrada através de filtros de membrana de 0,2 μm de porosidade. No caso, para as soluções utilizou-se 10 mg de polímero (pesado em balança digital com 10^{-4} g de precisão) dissolvido em 1 mL de solvente (utilizando seringas de vidro com precisão).

Os substratos com TCOs, foram então levados ao *spin-coater*, e fixados ao centro do *chuck* (Figura 10) e, finalmente, regulada a velocidade de rotação para 3000 rpm e o tempo de rotação para 1 minuto, para início da deposição das camadas poliméricas.

Usando inicialmente a solução de PEDOT:PSS, foi gotejada com pipeta automática $\pm 200 \mu\text{L}$ sobre o conjunto substrato/TCO, e então foi acionado o *spin-coater*, criando-se, assim, a primeira camada polimérica. Foi realizada, então, a remoção de parte do PEDOT:PSS com água e cotonete para formação das trilhas dos dispositivos, e o conjunto foi mantido na estufa por algumas horas para secagem do solvente. O mesmo procedimento foi realizado com o PFTB, com as mesmas

quantidades volumétricas, para a deposição da segunda camada polimérica, com a única diferença de que a remoção do filme de PFTB foi feita com solvente orgânico (clorofórmio).

O conjunto substrato/TCO/PEDOT:PSS/PFTB foi levado à metalizadora para o processo de evaporação de deposição de uma fina cama de alumínio com espessura ≈ 58 nm, finalizando o dispositivo construído como um PLED bicamada (Figura 32).

- **2ª série de montagem**

Na segunda série foram adotadas as seguinte condições:

1. Velocidade de rotação do *spinner*: 3000 rpm;
2. Tempo de rotação: 1 minuto;
3. Tempo de evaporação de cada camada: 5 minutos;
4. Composição da camada ativa: blenda PFTB + polifluoreno (PF);
5. Concentração da solução polimérica: solução 0,5% (5 mg de soluto:1,00 mL de solvente);
6. Arquitetura: vide Figura 33.

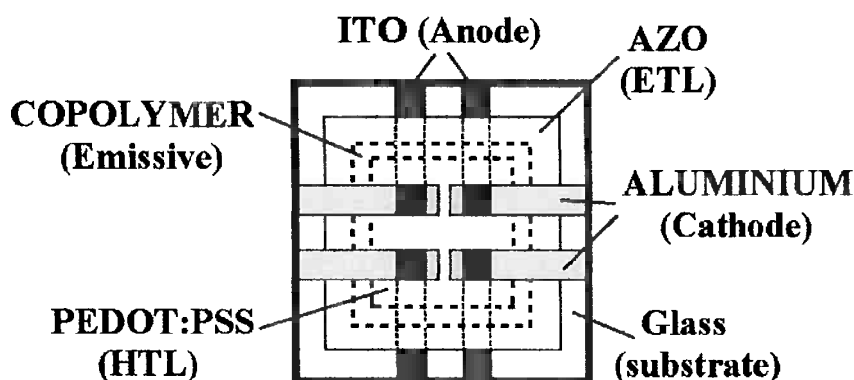


Figura 33 - Imagem ilustrando a arquitetura resultante da segunda montagem dos PLEDs.

Na segunda série de deposições, foram seguidos os mesmos procedimentos da primeira. Difere-se, no entanto, quanto à arquitetura, onde a montagem deu-se com a presença de uma camada de bloqueio de buracos e injetor de elétrons, no caso o filme de AZO posicionado entre o filme de PEDOT:PSS e a camada ativa. A própria camada ativa foi modificada nessa batelada. Ao invés de usar o PFTB puro, foi utilizada uma blenda de polifluoreno (PF) com o PFTB e, para isso, foram pesados em balança digital 5,7 mg de PFTB e 4,3 mg de PF, totalizando 10 mg que foram

dissolvidos em 2 mL de clorofórmio. Dessa forma, formou-se uma solução 0,5% de uma blenda com a proporção unidades de fluoreno:tiofeno-benzotiadiazol de 7:3 em mols.

4.4.2 Montagem das PSCs

A montagem das PSCs foi conduzida de forma bastante semelhante a dos PLEDs. Assim como nos PLEDs, inicialmente as lâminas de dimensões 25 mm x 25 mm foram submetidas aos processos de limpeza (descrito no item 4.4.1.1), e em seguida passaram pela corrosão do ITO (descrito no item 4.4.1.2).

A única etapa que diferiu foi a parte da deposição.

4.4.2.1 *Processo de deposição por “spin coating” das PSCs*

Para as PSCs foram realizadas duas séries de montagens, onde variou-se a concentração das soluções utilizadas, como também, a velocidade de rotação do *spinner*, afim de se alterar a espessura das camadas ativas e ampliar a absorção de fótons do dispositivo.

- **1ª série de montagem**

Na primeira montagem foram adotadas as seguinte condições:

1. Velocidade de rotação do *spinner*: 3000 rpm
2. Tempo de rotação: 1 minuto
3. Tempo de evaporação de cada camada: 5 minutos
4. Concentração das soluções de copolímero e fulereno: soluções 0,5% (5 mg de soluto : 1 mL de solvente)
5. Proporção mássica *PFTB* : *fulereno* = 1 : 1
6. Número de deposições por camada ativa: 3 deposições.
7. Arquitetura: vide Figura 34



Figura 34 - Arquitetura das PSCs heterojunção montadas.

A camada ativa é formada por uma blenda do copolímero PFTB + fulereno, e por isso, para ambos materiais, soluções de mesma concentração (solução 0,5%) foram feitas, usando clorofórmio como solvente nos dois casos.

Primeiramente, foi pesado em balança digital 7,5 mg do PFTB e 7,5 mg de fulereno em frascos separados. Aos dois materiais foram adicionados 1,5 mL de clorofórmio, formando duas soluções 0,5% de 1,5 mL cada, e foram levadas ao banho de ultrassom e deixadas por cerca de 30 minutos. As soluções foram, então, misturadas em um único frasco totalizando 3 mL da blenda de proporção 1:1 em massa. A blenda foi filtrada em membrana de Teflon 0,2 μm e mais uma vez deixadas em banho de ultrassom por mais 30 minutos, finalizando a preparação da blenda para a camada ativa.

O conjunto de soluções, lâminas e equipamentos foram levados ao *spin coater* para início da deposição, que foi realizada sob atmosfera controlada em uma câmara *glove box*. Os substratos com TCOs, foram então levados ao *spin-coater*, e fixados ao centro do *chuck*, e com ajuda de uma pipeta automática, regulada para $\pm 150 \mu\text{L}$, a primeira camada de PEDOT:PSS foi depositada sobre o substrato e o *spin coater*, regulado para 3000 rpm, foi acionado por 1 minuto. Foi realizada, então, a remoção de parte do PEDOT:PSS com água e cotonete para formação das trilhas dos dispositivos e o solvente da camada foi evaporada utilizando um secador de cabelo à temperatura $\approx 55^\circ\text{C}$ por 5 minutos sobre o filme.

O mesmo procedimento foi realizado com as camadas restantes de AZO e camada ativa, exceto que em cada camada ativa foram feitas 3 deposições de 150 μL da solução da blenda seguidas de rotações, antes de se iniciar a secagem; e as corrosões do AZO e da blenda foram realizadas com clorofórmio.

O conjunto foi, então, levado à metalizadora do PSI como descrito em 4.4.1.3.

- **2ª série de montagem**

Já na segunda série foram adotadas as seguintes condições:

1. Velocidade de rotação do *spinner*: 1000 rpm
2. Tempo de rotação: 1 minuto
3. Tempo de evaporação de cada camada: 5 minutos
4. Concentração das soluções de copolímero e fulereno: soluções 0,7% (7 mg de soluto : 1 mL de solvente)
5. Proporção mássica *PFTB* : *fulereno* = 1 : 1
6. Número de deposições por camada ativa: 3 deposições.
7. Arquitetura: mesma da primeira montagem, vide Figura 34

Nessa série de montagens, foram seguidos os mesmos procedimentos da primeira. As únicas diferenças foram que o *spin coater* foi configurado para 1000 rpm ao invés de 3000 rpm, e na preparação das soluções, foram pesados 10,5 mg de PFTB e 10,5 mg de fulereno para formar uma solução 0,7% de uma blenda, também, 1:1 em proporção mássica dos polímeros.

4.5 Análises

4.5.1 Caracterização do copolímero PFTB

4.5.1.1 *Análises de absorbância, transmitância e fluorescência*

As análises de emissão e de absorbância foram realizadas com cubeta contendo quatro faces transparentes de quartzo, caminho ótico de 1 cm, na qual foram colocadas as soluções poliméricas com diferentes concentrações, realizando-se, assim, as leituras dos espectros. Foram feitas 8 soluções poliméricas, em que a partir da primeira solução (solução mãe) que é a mais concentrada, diluições foram realizadas para obter as outras soluções menos concentradas. A solução mãe foi filtrada através de filtro de membrana (poros para retenção de sólidos com $d \geq 0,45 \mu\text{m}$)

para eliminar impurezas que possam interferir nas medidas; e a cubeta foi previamente limpa e preenchida com clorofórmio espectrométrico, realizando-se, então, sua análise no espectrofotômetro para verificar e garantir sua limpeza.

Todos os balões das soluções tiveram seus volumes completados com clorofórmio espectrométrico, e pipetas tradicionais com volumes adequados foram utilizadas para coletar alíquotas das soluções. Para a **solução mãe (1)** (concentração $(c) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$): 0,0068 g do polímero PFTB foram colocadas em um balão de 25 mL e logo em seguida filtrada; para **solução (2)** ($c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 10 mL adicionou-se 0,5 mL da solução (1); para **solução (3)** ($c = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 0,5 mL da solução (2); para **solução (4)** ($c = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 2,5 mL da solução (3); para **solução (5)** ($c = 4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 2 mL da solução (4); para **solução (6)** ($c = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 2,5 mL da solução (5); para **solução (7)** ($c = 6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 1,5 mL da solução (2); para **solução (8)** ($c = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$): ao balão de 5 mL adicionou-se 1,5 mL da solução (7);

As soluções (3) até (8), então, foram analisadas primeiramente no espectrofotômetro *UV-Vis*, encontrando-se o valor do comprimento de onda com maior intensidade no espectro de absorção do polímero emissor. Logo em seguida, a cubeta foi transferida para medida no fluorímetro e, assim, foram obtidos os espectros de fotoluminescência e encontrados os valores de comprimento de onda e de maior intensidade de fluorescência.

4.5.1.2 Análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises por DSC foram realizadas em atmosfera inerte (fluxo de N_2) no intervalo de temperatura de -100°C a 200°C e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min .

4.5.1.3 Espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) e de energia dispersiva de Raios-X (EDX)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear e de energia dispersiva de Raios-X foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química

da USP. Para o RMN, o equipamento usado foi o Brucker 300 MHz, e todos os espectros foram obtidos em solução de clorofórmio deuterado com tetrametilsilano (TMS) como referência, cujo deslocamento químico é atribuído a 0 ppm.

Para o EDX, um microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi usado na análise quantitativa dos elementos químicos do copolímero, onde foram realizadas análises em 3 regiões da amostra.

4.5.2 Caracterização dos PLEDs

4.5.2.1 *Eletroluminescência*

As análises de eletroluminescência foram realizadas com 3 equipamentos principais pertencentes ao LME na Engenharia Elétrica da USP: uma fonte e medidor de tensão e corrente elétrica e um colorímetro (Figuras 12-13), ambos conectados a uma CPU com o *software LabView* versão 2.0, que funciona como um controlador dos parâmetros e das funções dos equipamentos.

Primeiramente, o PLED foi conectado à fonte de tensão e de corrente elétrica através de 2 pontas de prova, depois ajustou-se a faixa de corrente que o equipamento deve fazer a varredura e, também, o tempo de integração (escolha do passo da corrente elétrica com o passar do tempo até atingir a corrente limitante). O colorímetro, então, foi posicionado sobre o dispositivo, a 15 cm de distância para a obtenção mínima do foco para a observação da eletroluminescência. Com a aplicação da tensão pela fonte, a corrente elétrica também foi coletada para cada respectivo valor de tensão.

Foram realizadas no mínimo três medições para cada dispositivo, para se ter a certeza que a curva tensão (V) *versus* corrente (I) obtida, é representativa. Para finalizar as medições, os dados obtidos pelo equipamento foram gravados em arquivos com código do tipo ASCII (com extensão .txt).

Em algumas polarizações foram realizadas sob atmosfera inerte, onde o dispositivo foi introduzido dentro de um bulbo contendo gás nitrogênio (Figura 35), que foi desenvolvido no trabalho de conclusão de curso de Albano de Almeida.

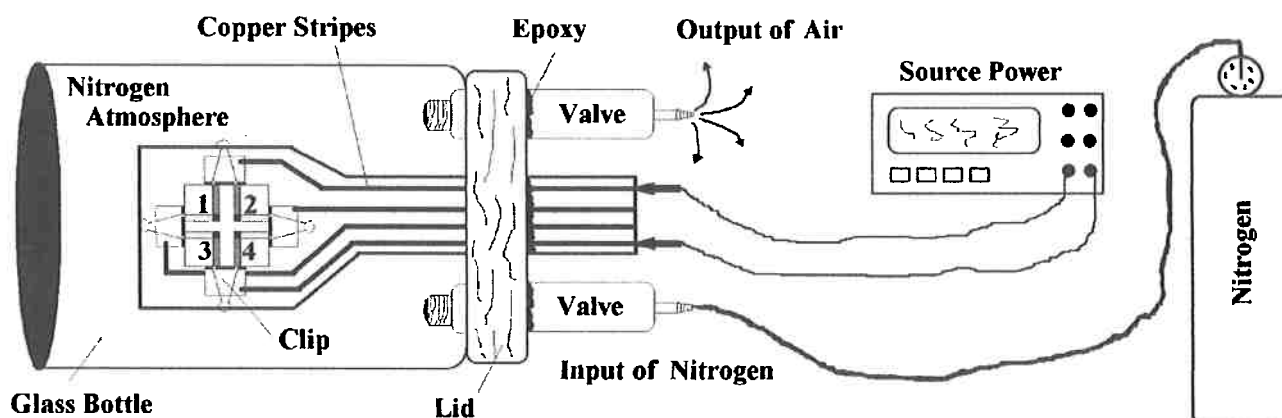


Figura 35 - Sistema de aquisição da curvas I-V dos PLEDs em atmosfera inerte.

4.5.3 Caracterização das PSCs

4.5.3.1 Teste de deposição de camadas

Para verificar se haveria alguma alteração na espessura dos filmes de PFTB quando comparados com filme com apenas uma deposição, duas deposições ou três deposições, foi realizadas medidas com auxílio do espectrofotômetro UV-Vis. Isso, pois espera-se se que com uma maior espessura da camada ativa das PSCs, pode-se obter maior absorção de fótons já que a eficiência de PSCs depende da fração de luz absorvida.

Lâminas de vidro já limpas, conforme o item 4.4.1.1, foram posicionadas no *spinner* e, então, 150 μL de uma solução 0,5% da blenda 1:1 (PFTB:fulereno) foram depositadas e o *spinner* acionado para 15 s de pré-rotação a 500 rpm e 60 s de rotação a 1000 rpm. O filme foi seco em estufa à vácuo por cerca de 30 minutos e depois medida sua absorbância e transmissão no espectrofotômetro.

O procedimento foi repetido com a deposição da segunda e da terceira camada de filme da blenda e suas absorbâncias e transmitâncias medidas. Os resultados foram comparados.

4.5.3.2 Teste de extinção de fluorescência

A utilização da blenda PFTB + fullereno, como visto nos itens 2.5.2 e 2.5.3, auxiliam na separação de cargas dentro da camada ativa de PSCs. Nesse sentido, foi

realizado um teste para verificar qual a porcentagem de fulereno no PFTB que já pode ser observada essa separação, causando fluorescência zero.

Para isso, foram feitas 9 soluções, a partir das soluções-mãe de PFTB e de fulereno puros, com as seguintes proporções PFTB:fulereno: 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 (Figura 36).



Figura 36 - Soluções de diferentes proporções PFTB:fulereno utilizadas no teste de extinção de fluorescência.

Após 30 minutos em banho de ultrassom, utilizando um *spin coater*, as soluções foram depositadas sobre lâminas de vidro já limpas conforme o item 4.4.1.1, utilizando $\pm 100 \mu\text{L}$ de solução para cada lâmina. A pré-rotação do *spin-coater* foi ajustada para 500 rpm por 15s e a rotação para 1000 rpm por 60 s, e após a deposição as lâminas permaneceram em estufa à vácuo por cerca de 30 minutos para evaporação de solvente (Figura 37).



Figura 37 – Filmes da blenda depositados sobre lâminas de vidro para o teste de extinção de fluorescência.

A lâminas foram levadas para espectrofotômetro *UV-Vis* e, analisadas individualmente, foi verificada o comprimento de onda de maior absorção. Esse valor de comprimento de onda foi utilizado como radiação de excitação dos filmes para coleta do espectro de fluorescência. Para isso, o fluorímetro foi configurado (*setup*) para irradiar nesses comprimentos de onda determinados e a coleta foi realizada no intervalo de 550 nm – 760 nm.

4.5.3.3 Teste de eficiência em simulador solar

Com o simulador solar SOLAR LIGHT foi realizada a caracterização elétrica das PSCs e determinada a curva de densidade de corrente vs tensão elétrica (J-V).

Para fins de comparação com a eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos da literatura, o simulador solar foi calibrado segundo os padrões da NIST. Para isso, foi utilizado uma célula solar comercial de referência, e a partir dela a altura e a intensidade da lâmpada foram ajustados para que a luminância resultante ficasse de acordo com a norma AM1.5G.

Então, os dispositivos foram ligados à fonte de tensão e corrente elétrica através de duas pontas de prova, e foram posicionados sob a fonte luminosa do simulador solar. Os dados de corrente elétrica foram coletados usando a fonte de tensão da Keythley (modelo 2400), conectada a um computador e junto do programa LabTracer 2.0, onde foram ajustados os intervalos de voltagem a serem aplicados nas polarizações, como também, a quantidade de pontos a serem coletados e, também, o nível máximo de corrente elétrica em 50 mA para não danificar os dispositivos por Efeito Joule.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo principal deste estudo é a aplicação do copolímero PFTB em dispositivos células solares. Para alcançar esta meta, etapas intermediárias foram cumpridas que envolveram/envolvem a síntese e caracterização do PFTB, caracterização da sua fotoluminescência, bem como a preparação e caracterização de filmes finos sólidos, puro e na presença de derivado de fulereno. No entanto, o copolímero também se mostrou bastante eficiente na recombinação de cargas e, portanto, em eletroluminescência. Portanto, encontra-se neste capítulo tanto resultados de testes das PSCs, previstos inicialmente, quanto resultados de eletroluminescência de dispositivos PLEDs.

5.1 Resultados de rendimento da síntese polimérica

Após o fim da síntese polimérica e depois de todas as etapas de lavagem purificação de secagem do polímero, pôde-se obter o rendimento da síntese a partir das condições iniciais e finais encontradas.

A Tabela 2 mostra as condições iniciais da síntese.

Tabela 2 - Massas e moles iniciais dos monômeros, adicionados ao sistema experimental.

Reagente	Nº de mols inicial	Massa inicial
2,1,3-benzotiadiazol-4,7-bis	~ 1 mmol	0,391
2,5-dibromotiofeno	~ 2 mmol	0,484
9,9-dioctifluoreno-2,7-ácido diborônico	~1 mmol	0,478

A Tabela 3 mostra a comparação entre a massa polimérica final esperada e encontrada, e conseqüentemente, o rendimento da síntese.

Tabela 3 - Rendimento da reação de síntese do PFTB.

Produto	poli[9,9-dioctifluoreno-alt-bis-fenileno(benzotiadiazol)]
Massa final encontrada	0,5455 g
Massa final esperada	0,687 g
Rendimento %	79,40

A massa final de PFTB esperada foi obtida através do cálculo da massa molar do mero do polímero. A massa molar de um mero do PFTB calculada foi de 0,687 g.mmol⁻¹, e como 1 mmol desta unidade repetitiva foi teoricamente sintetizada, temos que 0,687 g é a massa final esperada. A massa final encontrada de PFTB encontrada foi obtida através da pesagem do produto final em balança eletrônica, após sua secagem durante 3 horas na estufa à vácuo até atingir massa constante.

O rendimento da síntese polimérica foi calculada através da Equação 3

$$R = \frac{\text{Massa encontrada}}{\text{Massa esperada}} \cdot 100 \quad (3)$$

Equação 3 - Cálculo do rendimento da síntese polimérica

Considerando a perda de reagentes nas diversas etapas do processo de síntese, desvios das medidas de massas e volumes nos equipamentos e quaisquer outros erros experimentais, o rendimento de 79,40% foi significativo.

5.2 Resultados da caracterização do copolímero

5.2.1 Resultados das análises espectrofotométricas

5.2.1.1 *Análise em espectrofotômetro UV-Vis*

Para verificação da limpeza da cubeta foi realizada uma medição no espectrofotômetro com clorofórmio espectrométrico. O resultado da medição está na Figura 38.

Tabela 4 – Valores de concentração e o comprimento de onda correspondente ao máximo das bandas de absorbância das soluções (3) - (8).

Solução	Concentração v/v (polímero/solvente)	1º pico absorbância (nm)	2º pico absorbância (nm)
3	$2 \cdot 10^{-6}$	518,07	390,97
4	$1 \cdot 10^{-6}$	525,02	386,94
5	$4 \cdot 10^{-7}$	529,99	394,06
6	$2 \cdot 10^{-7}$	509,00	386,02
7	$6 \cdot 10^{-6}$	528,94	390,97
8	$4 \cdot 10^{-6}$	529,99	388,96

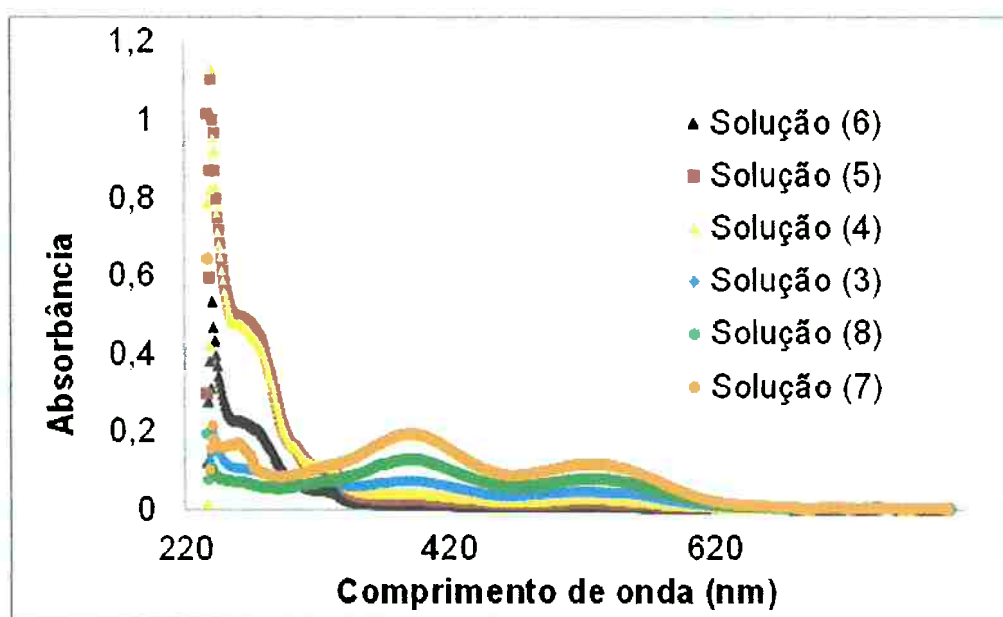


Figura 39 - Espectro de absorbância com resultados compilados das soluções (3) a (8).

Da Figura 39, percebe-se a presença de dois picos relevantes de absorbância: o primeiro em ≈ 400 nm e o segundo em ≈ 530 nm. Pode-se notar, também, que o copolímero apresenta valores de máximos de absorbância nas mesmas regiões, tendo apenas como diferença a diminuição de suas intensidades de absorção relacionada ao aumento ou diminuição da concentração da solução.

Os valores de absorbância em baixos comprimentos de onda (valores menores que ≈ 300 nm) não foram considerados, pois são devidos a transições eletrônicas de sistemas π presentes em anéis aromáticos e não são específicos dos grupos cromóforos em estudo, grupos fluoreno e ditiofeno-benzotiadiazol. Portanto estas absorções não foram avaliadas quantitativamente, tendo sido considerados apenas as duas bandas específicas de absorbância previstas para o PFTB, devido a presença de 3 meros distintos em sua cadeia polimérica (Figura 8) que absorvem, principalmente, em 2 comprimentos de onda distintos.

Pode-se observar que os valores de comprimento de onda para os máximos da banda encontram-se a ≈ 530 nm, para a primeira banda, e a ≈ 390 nm, para a segunda banda. Estes valores, então, foram utilizados na etapa seguinte para a análise, das mesmas soluções, de emissão no fluorímetro.

5.2.1.2 Análise em espectrofotômetro de fluorescência

A máxima absorção gera, por consequência, a maior emissão devido à maior excitação eletrônica. Desta forma, os valores de máxima absorbância do PFTB identificados no item Figura 39 foram utilizados, no *Simple Reads*, para a análise de emissão das soluções poliméricas. As Figura 40 e Figura 41 mostram os espectros de emissão das soluções poliméricas, para a excitação com irradiação a 390 nm e a 530 nm, respectivamente.

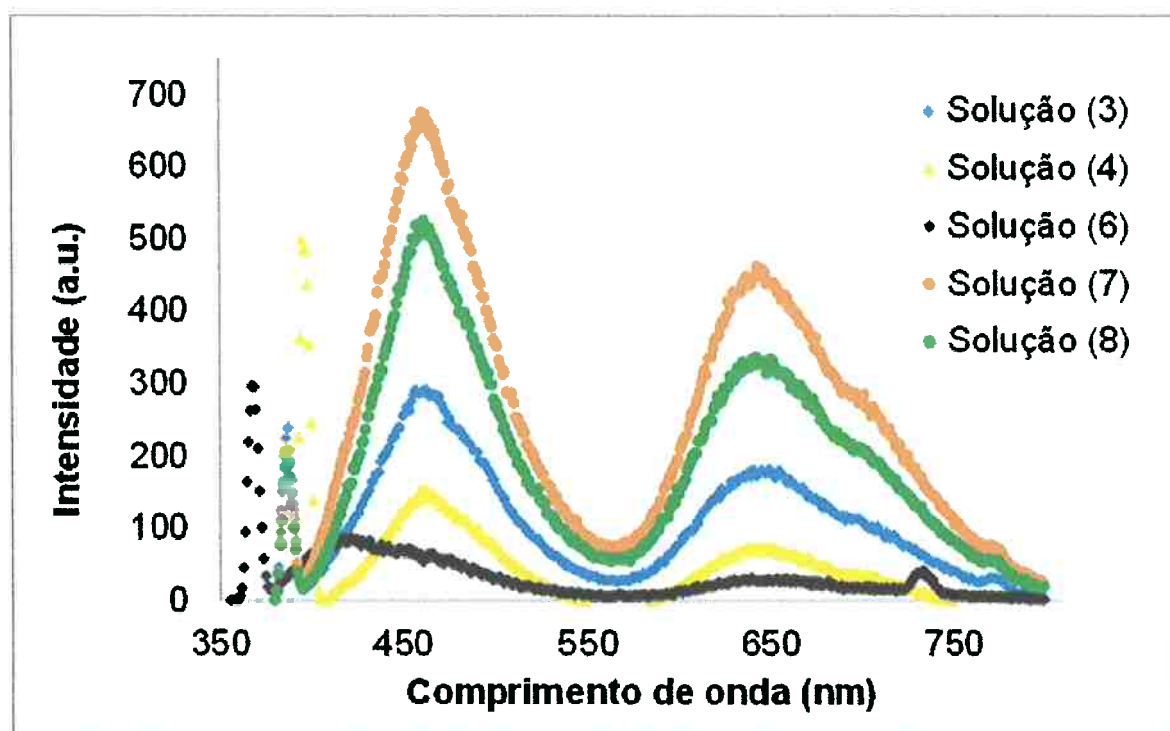


Figura 40 - Espectro de emissão das soluções (3), (4), (6), (7) e (8) com irradiação a 390 nm. A solução (5) foi descartada por apresentar resultados não esperados e muito distorcidos.

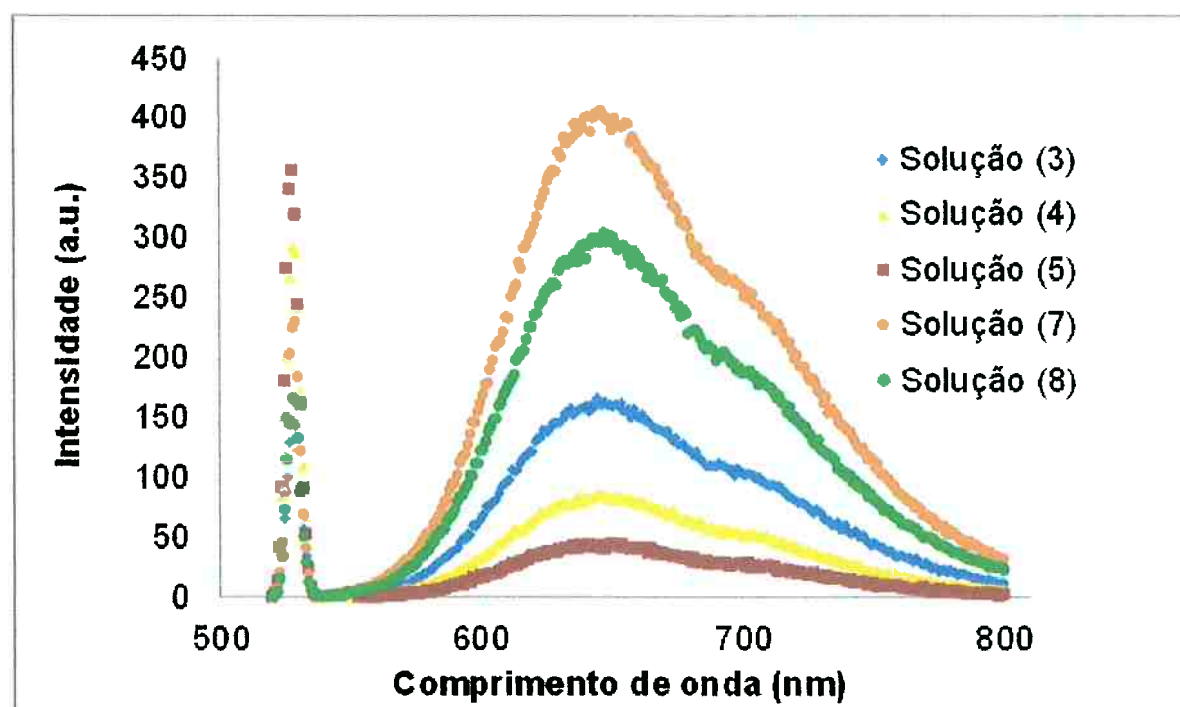


Figura 41 - Espectro de emissão das soluções (3), (4), (5), (7) e (8) com excitação por irradiação a 530 nm. A solução (6) foi descartada por apresentar resultados não esperados e muito distorcidos.

A Figura 40 mostra a presença de duas bandas de fluorescência para o PFTB, quando excitado em ≈ 390 nm: primeira banda apresenta máximo em torno dos ≈ 460 nm e a segunda em torno de ≈ 645 nm. Somente os resultados da solução (6) tiveram picos alterados, isso pois é a solução de menor concentração e, portanto, com maiores chances de desvios e erros. Já na Figura 41, em que a excitação eletrônica ocorreu em ≈ 530 nm, houve somente um pico de máxima fluorescência em aproximadamente ≈ 645 nm. Em ambos espectros os valores de intensidade em baixo comprimento de onda encontram-se distorcidos, e portanto, foram descartados por serem erros de medida do equipamento.

Percebe-se que em ambos os espectros de fluorescência, assim como nos espectros de absorção no *UV-Vis*, a intensidade aumenta com o aumento da concentração das soluções poliméricas, e que o comprimento de onda do máximo da banda não se altera. A presença de dois picos de emissão já era prevista pela teoria (item 2.3.1), uma vez que as unidades de fluoreno emitem na região do azul (440–490 nm), e as unidades de ditiofeno-benzotiadiazol na região do vermelho (620–740 nm).

Pode-se perceber, também, que ambos espectros apresentam a banda com máximo em torno de ≈ 645 nm, independente do comprimento de onda utilizado na excitação e, comparativamente para uma mesma concentração, as excitações em ≈ 390 nm geraram uma maior emissão que as excitações em ≈ 530 nm no pico de ≈ 645 nm. Ou seja, a excitação em menor comprimento de onda intensificou o pico de fluorescência em ≈ 645 nm. Este resultado pode ser explicado pela contribuição das unidades fluoreno na absorção da irradiação e transfência não-radiativa para unidades de ditiofeno-benzotiadiazol, que então emite a ≈ 645 nm. O fluoreno não apresenta absorbância significativa a 530 nm.

5.2.2 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

Nas curvas de DSC é possível identificar a temperaturas de transição vítrea (T_g) na faixa de temperatura onde ocorre inflexão da linha base, que corresponde a uma mudança na capacidade calorífica do material polimérico.

A Figura 42 mostra a curva de DSC do PFTB, realizado em um intervalo de temperatura de $\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

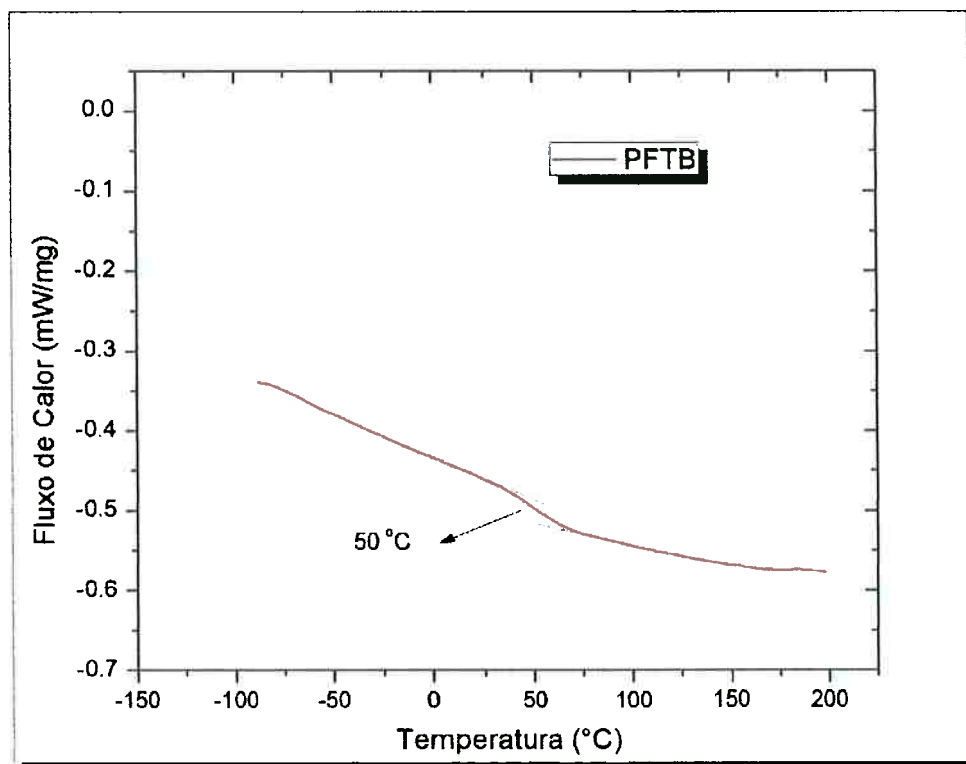


Figura 42 - Curva de DSC do PFTB

Como indicado, o copolímero apresentou uma T_g igual a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que mostra que PFTB é flexível apesar do esqueleto composto por anéis aromáticos. Vê-se também que a curva DSC do PFTB não apresenta pico exotérmico ou endotérmico, o que indica a ausência de cristalização, de fusão cristalina ou de decomposição, mesmo a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, o que, também, caracteriza um material amorfo.

5.2.3 Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX)

Na verificação quantitativa de elementos químicos do PFTB por EDX, foram feitas três análises em regiões distintas da amostra observadas nas Figura 43, Figura 44 e Figura 45.

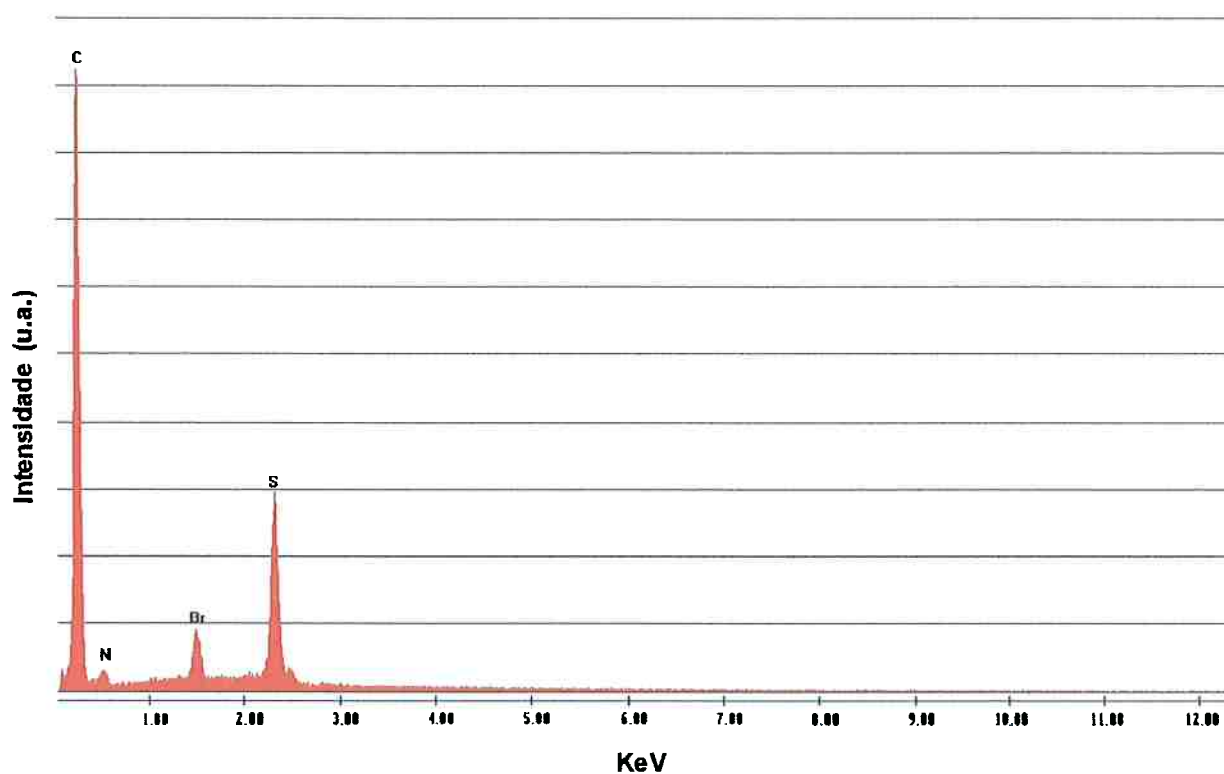


Figura 43 - Área 1 do espectro de EDX da amostra de PFTB

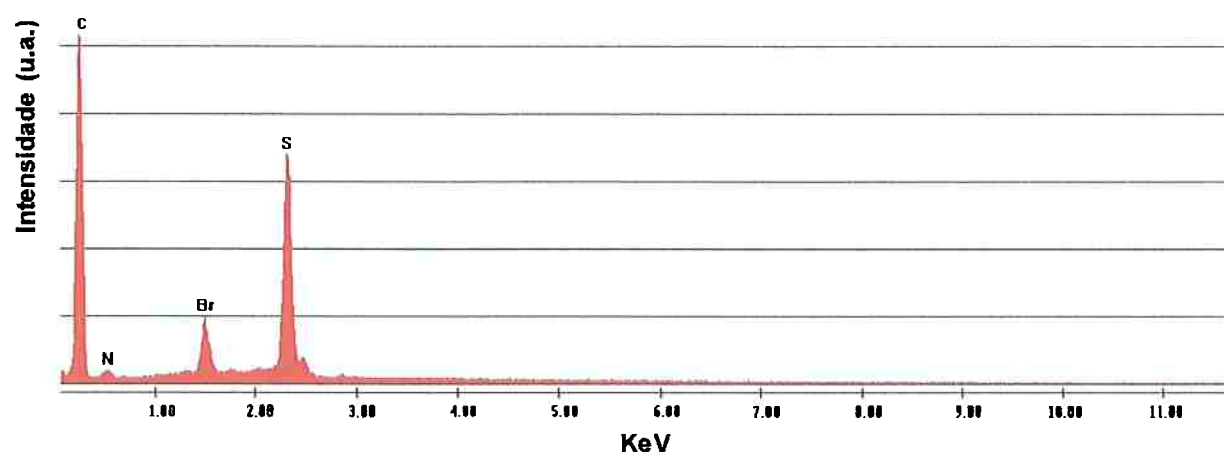


Figura 44 - Área 2 do espectro de EDX da amostra de PFTB

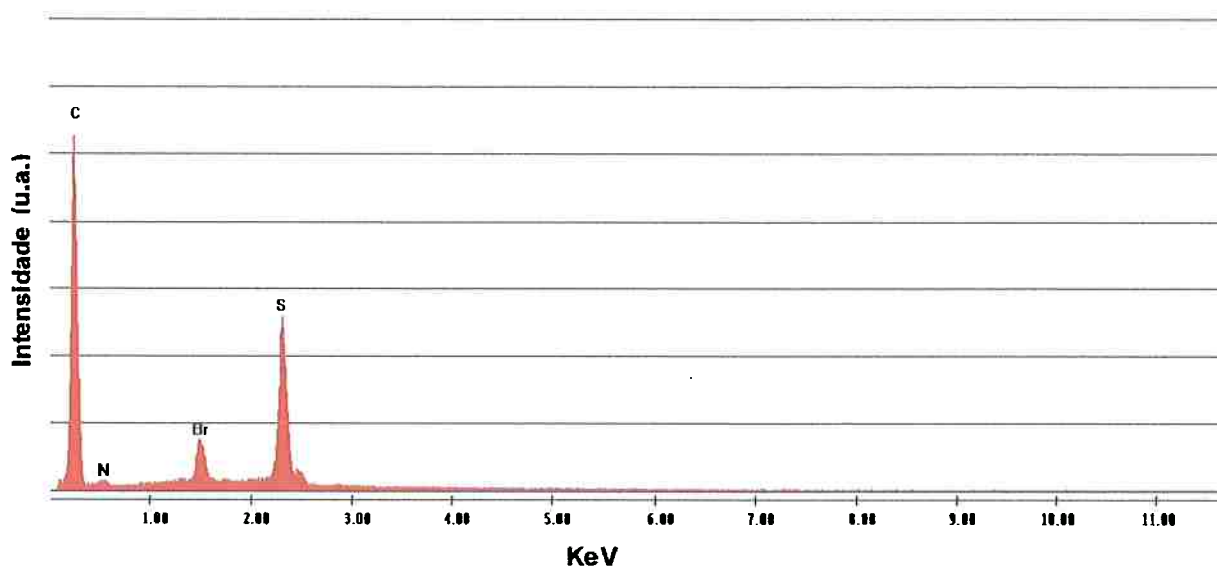


Figura 45 – Área 3 do espectro de EDX da amostra de PFTB

Através desses espectros foi possível comprovar a ausência ou baixa presença de boro, sinalizando que o processo de eliminação de grupos borônicos das terminações das cadeias foi realizado com certo sucesso. Vê-se, no entanto, ainda a presença de bromo, indicando que as reações de terminação na etapa final da rota sintética (Figura 31) não foi totalmente completa, deixando alguns grupos bromados nas pontas das cadeias poliméricas.

Observa-se, também, a presença de nitrogênio, apesar de quantitativamente baixa. O nitrogênio faz parte da unidade benzotiadiazol da estrutura química do PFTB.

Já a presença significativa dos elementos carbono e enxofre eram esperados, dada a composição química teórica do PFTB (Figura 8).

5.3 Resultados da caracterização dos PLEDs.

Foram preparadas duas séries de dispositivos (4.4.1.3), caracterizados por diferenças nas camadas constituintes. O desempenho dos dispositivos foi avaliado em função de duas variáveis, (1) a presença de uma camada de de AZO, injetora de elétrons e bloqueadora de buracos, como também, (2) a utilização de uma blenda PFTB + PF ao invés do PFTB puro como camada emissora. Na primeira série, foi utilizado o PFTB puro sem a presença de AZO (Figura 32), já na segunda, a blenda PFTB + PF com a presença do AZO (Figura 33).

5.3.1 Eletroluminescência

5.3.1.1 Primeira série de dispositivos: emissão, luminância, cromaticidade e curva de diodo dos PLEDs.

Note que uma única lâmina consiste em quatro dispositivos montados, isto é, contém quatro dispositivos PLEDs separados que podem ser acionados de forma independente, como mostrado Figura 48. Dos quatro dispositivos, somente três PLEDs foram utilizados para análise, deixando um para possíveis repetições nos ensaios, e para registros fotográficos.

A Figura 46 mostra os gráficos de *tensão vs corrente* que foram aplicadas ao dispositivo para seu acioanamento, em três PLEDs.

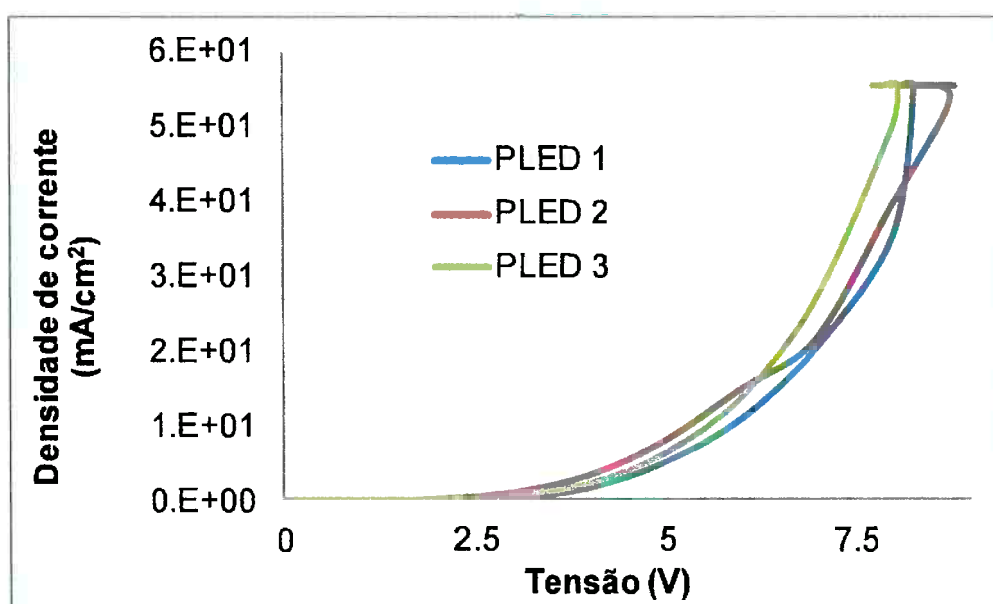


Figura 46 - Curvas de corrente vs. tensão para a série 1 de PLED.

Com os parâmetros ajustados no programa *LabView* utilizando o colorímetro e o espectrorradiômetro, foram obtidos dados de emissão (Figura 47), luminância e cromaticidade (Tabela 5).

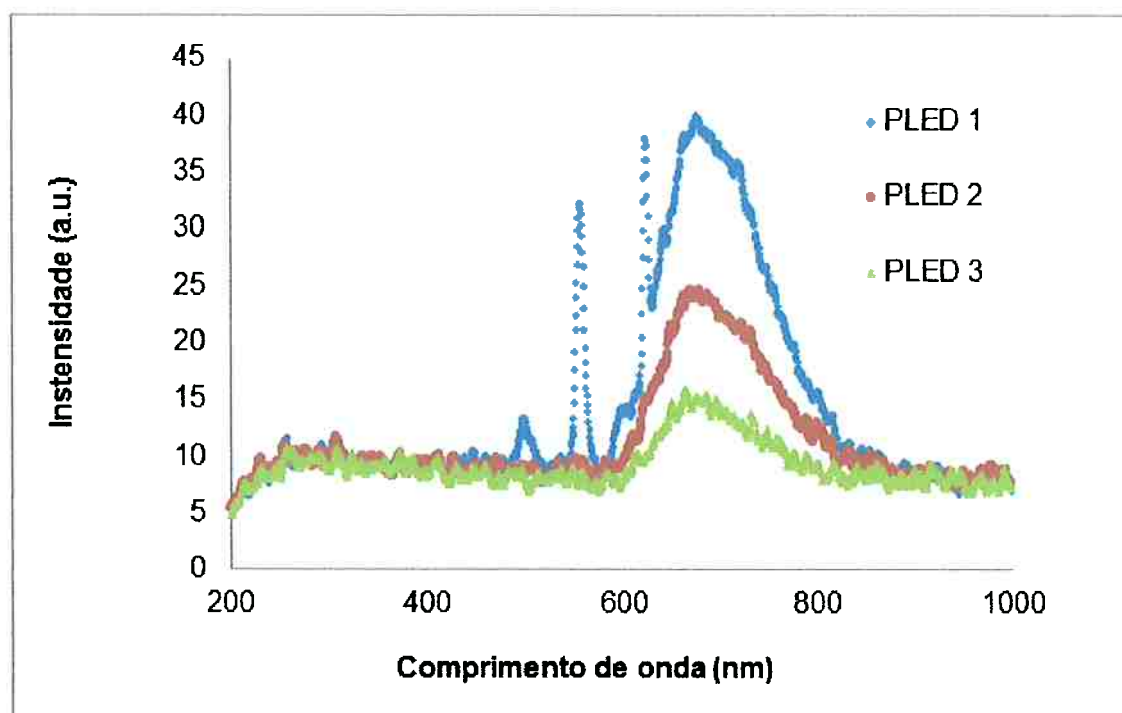


Figura 47 - Espectro de emissão dos PLEDs do dispositivo obtidos através do programa *LabView* no ensaio de eletroluminescência.

Tabela 5 - Resultados obtidos através do programa LabView que relaciona a tensão vs corrente com a cromaticidade e a luminosidade.

Tensão (V)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	x	y	Y'
0	-3.658859E-06	0.3685	0.6263	0
1	7.445710E-03	0.3251	0.525	0.01
2	9.040784E-02	0.3251	0.525	0.01
3	6.730029E-01	0.3351	0.5103	-0.01
4	2.343709E+00	0.3351	0.5103	-0.01
5	6.353948E+00	0.3632	0.4692	-0.06
6	1.385139E+01	0.3572	0.478	-0.05
7	2.729741E+01	0.4753	0.4106	0.02
8	5.009033E+01	0.5491	0.4483	0.15
8.069	5.555670E+01	0.5494	0.3834	0.23
7.876	5.555669E+01	0.5286	0.3857	0.11
7.832	5.555662E+01	0.5725	0.4252	0.18
7.799	5.555703E+01	0.535	0.3996	0.27
7.745	5.555678E+01	0.5691	0.375	0.33
7.773	5.555678E+01	0.5737	0.375	0.39
7.756	5.555666E+01	0.5621	0.3876	0.43
7.749	5.555680E+01	0.5483	0.4026	0.48
7.779	5.555688E+01	0.5642	0.3895	0.5
7.793	5.555686E+01	0.5615	0.3923	0.51
7.806	5.555680E+01	0.5817	0.4169	0.52
7.812	5.555679E+01	0.5809	0.375	0.51
7.853	5.555689E+01	0.5642	0.3895	0.5
7.869	5.555651E+01	0.5642	0.3895	0.5
7.873	5.555657E+01	0.5642	0.3895	0.5
7.921	5.555670E+01	0.5537	0.3967	0.46
7.912	5.555658E+01	0.565	0.3845	0.42
7.93	5.555666E+01	0.5888	0.3629	0.41
7.944	5.555664E+01	0.5969	0.4016	0.4
7.965	5.555660E+01	0.5737	0.375	0.39
7.997	5.555663E+01	0.6068	0.3917	0.37
7.994	5.555669E+01	0.6068	0.3917	0.37

A Figura 47 mostra o espectro de emissão e os picos de eletroluminescência dos três PLEDs acionados, todos os 3 com máximo de intensidade de emissão em comprimentos de onda de aproximadamente 677 nm, que se encontra na faixa espectral da cor vermelha. O mesmo pode ser observado na Tabela 5, onde percebe-

se que a maior luminância (Y' em cd/m^2) (marcadas em amarelo) ocorre aproximadamente nas coordenadas de cromaticidade $(x, y) = (0,58, 0,40)$. De acordo com o diagrama de cromaticidade (Figura 25), essas coordenadas correspondem à cor vermelha. Também pode-se ver que na Tabela 5 que a aproximadamente 7,8 V e $5,55 \cdot 10^{-1} \text{ mA.cm}^{-2}$, obteve-se a maior luminância, indicando assim um possível ponto ótimo do PLEDs a base de PFTB quando aplicado para a eletroluminescência.



Figura 48 - Foto do dispositivo sendo polarizado através das pontas de prova, mostrando o foco de luz vermelha sendo emitida.

A Figura 48 mostra uma foto tirada durante o ensaio de eletroluminescência com o dispositivo montado com o PFTB. Nesta figura as pontas de provas estão conectadas ao catodo e ao anodo, ao aplicar a tensão, a corrente elétrica desenvolvida faz o dispositivo emitir de fato luz vermelha, como foi verificado pelos resultados do espectrorradiômetro, analisados pelo *software LabView*.

5.3.1.2 Segunda série: emissão e curva de diodo dos PLEDs

Na Figura 49 vemos o espectro de emissões de um dos PLEDs montados na segunda série de dispositivos. Neste ensaio, no programa *LabView*, foram fixadas as tensões aplicadas nas polarizações, 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 V, e os espectros de emissão foram coletadas de acordo com as tensões aplicadas no dispositivo pelo programa.

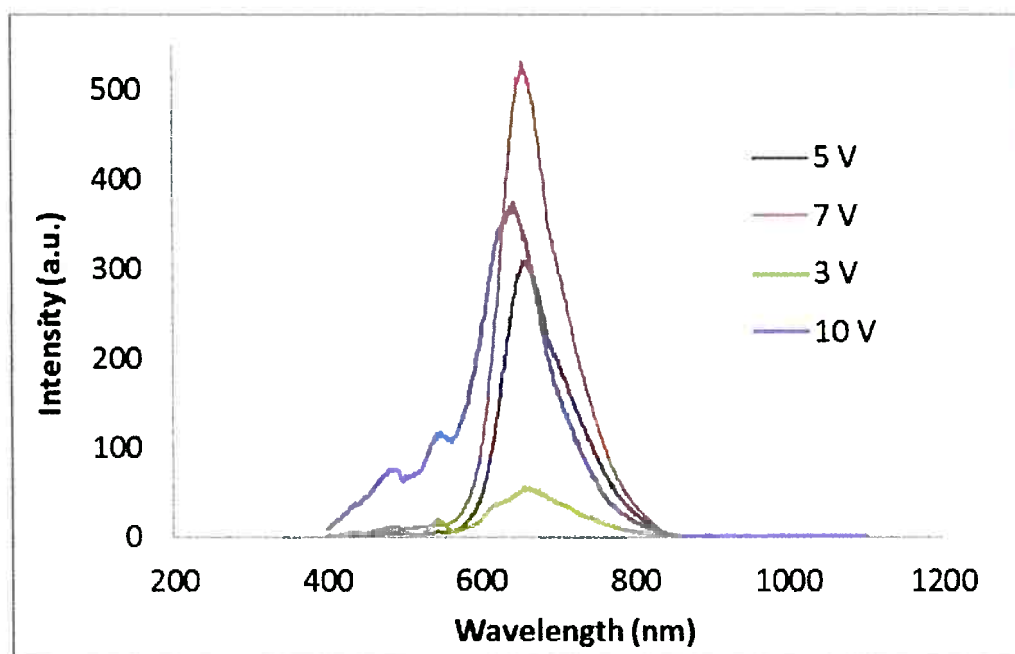


Figura 49 - Gráfico com os resultados do espectro de emissões de um dispositivo quando polarizado em tensões fixas de 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 V.

Vemos nas curvas de eletroluminescência (Figura 49) que em todas as polarizações aplicadas, o copolímero emitiu predominantemente em comprimentos de onda $\lambda_{\text{max}} \approx 660$ nm, que corresponde à faixa espectral da cor vermelha, assim como observado nos resultados dos dispositivos da série 1. Além disso, percebe-se que a intensidade aumenta consideravelmente de 3 V para 7 V de polarização, e depois, em 10 V, começa a perder sua intensidade indicando que acima dessa voltagem o dispositivo fica sobrecarregado, e passa a perder sua eficiência pela degradação de camada(s) ativa(s).

Além dos espectros de emissão, foram coletadas as curvas de diodo dos dispositivos montados. Na Figura 50 vemos a curva de diodo de um dispositivo polarizado três vezes sem a utilização do bulbo, ou seja, sem atmosfera inerte (Figura 51). Percebe-se que nas duas primeiras polarizações o dispositivo apresenta comportamento de um diodo padrão com tensão de limiar relativamente baixa, cerca de 4 V, para um PLED, podendo ser até acendido por algumas pilhas ou bateria. No entanto, na terceira polarização o copolímero já perde suas propriedades elétricas e não apresenta um comportamento de um diodo padrão, devido ao processo de degradação que ocorre nas polarizações sem atmosfera inerte.

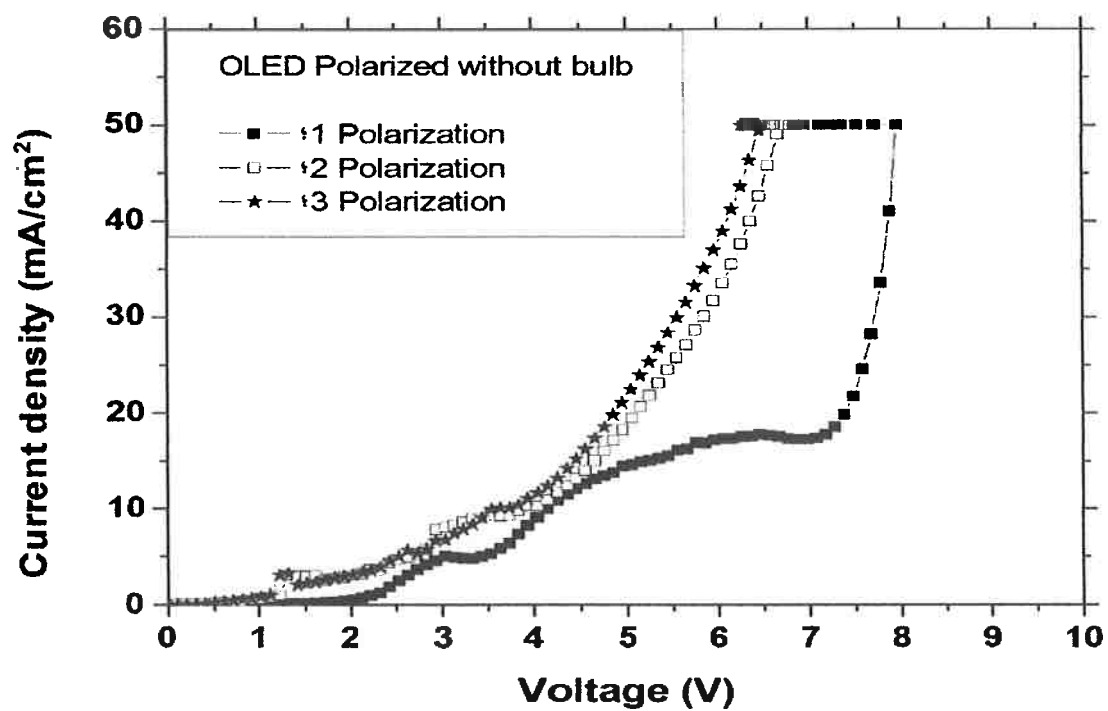


Figura 50 - Curva de diodo de um dispositivo polarizado três vezes sem atmosfera inerte

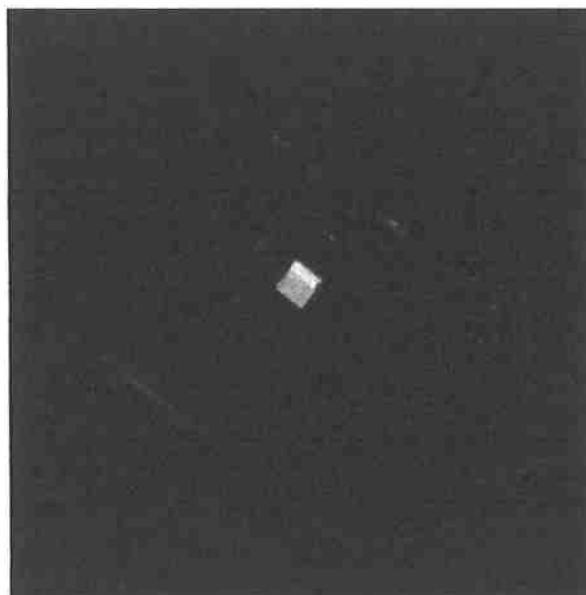


Figura 51 - Foto do dispositivo sendo polarizado sem o bulbo durante os testes de eletroluminescência.

Ao passo que na Figura 52 vemos duas polarizações feitas com o mesmo dispositivo em atmosfera inerte. No caso, foram realizadas diversas polarizações sequenciais em um mesmo PLED. Tanto da primeira quanto na quadragésima quarta polarização, vê-se que a camada ativa do dispositivo conservou sua integridade do ponto de vista elétrico. A curva de diodo não foi descaracterizada, tampouco a tensão de limiar sofreu grandes perdas, e manteve-se próxima a 4 V.

Isso demonstra que o dispositivo tem bom potencial em termos de durabilidade e estabilidade, se mantida a atmosfera controlada, onde ele estiver inserido. E quando comparado aos dispositivos feitos na primeira série de deposições, vemos uma melhora significativa tanto em termos de estabilidade quanto ao comportamento da curva, onde viu-se uma tensão de limiar menor, ou seja, com uma menor tensão aplicada o dispositivo já passa a emitir luz.

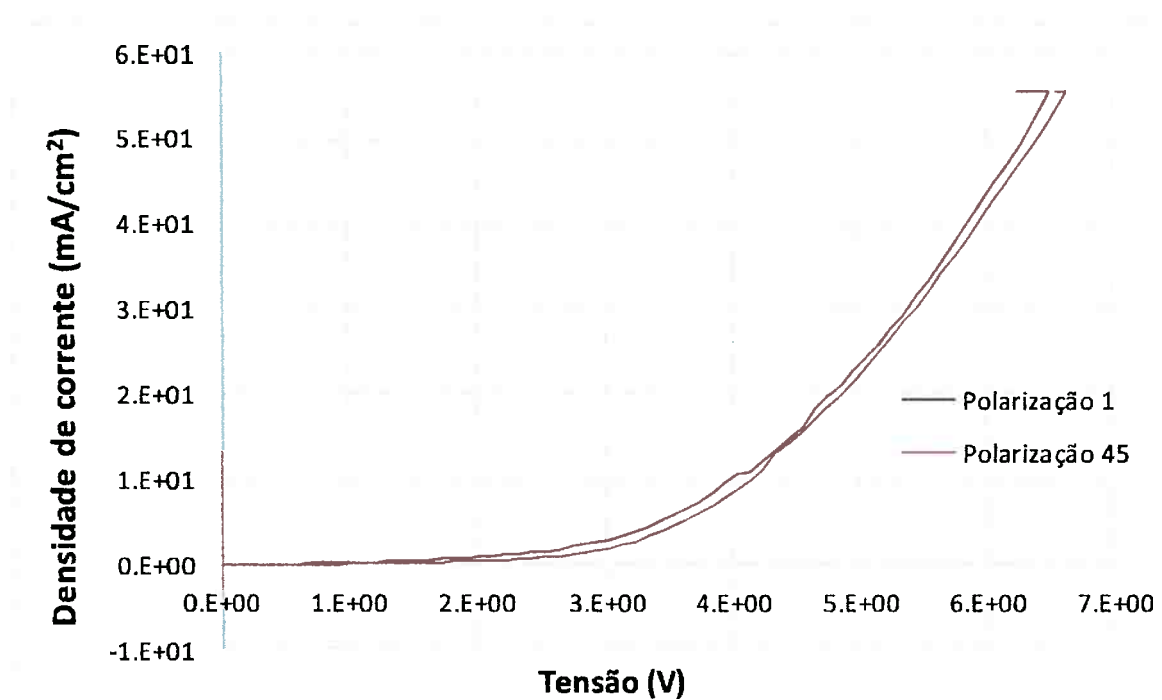


Figura 52 – Gráfico comparativo das curvas de diodo da primeira e da quadragésima quinta polarização aplicada ao mesmo dispositivo em atmosfera inerte. Mudança discreta no comportamento elétrico do dispositivo foi observada.

Na Figura 51 vemos o dispositivo sendo polarizado e emitindo a cor vermelha característica, onde as pontas de prova estão conectadas ao catodo e ao anodo pelos quais é transmitida a corrente elétrica, e o dispositivo é acendido sem a utilização do

bulbo. A mesma cor vermelha pode ser observada na Figura 53, onde o dispositivo é polarizado no interior do bulbo, sob atmosfera inerte. Neste caso, as pontas de prova não tem contato direto com os eletrodos e um sistema com um circuito elétrico foi feito por integrantes do laboratório para a realização de polarizações dessa natureza, como mostra a Figura 35.



Figura 53 - Fotos do dispositivo sendo polarizado com o uso do bulbo durante os testes de eletroluminescência.

Durante os testes ilustrados na Figura 53, foi realizado um experimento, onde um dispositivo PLED em atmosfera inerte no interior do bulbo, montado na segunda série, foi polarizado continuamente durante 3 horas ininterruptas. A Tabela 6 mostra as condições e resultados iniciais e finais encontrados.

Tabela 6 - Condições e resultados do experimento de polarização ininterrupta.

	Início	Fim
Tempo (minutos)	0	180
Tensão fixada (V)	5	5
Densidade de corrente (mA/cm²)	12,5	17,5
Luminância (cd/m²)	4,13	4,99

Os resultados na Tabela 6 encontrados corroboram com os resultados das polarizações sequenciais vistos na Figura 52, onde o PLED se mostra muito estável e durável elétrica e opticamente. Vemos que após as 3 horas de polarização o dispositivo perdeu pouca eficiência na recombinação de cargas e, conseqüentemente, na emissão de fótons, visto que a densidade de corrente observada foi pouco perdida, que pode ser observada pelas características elétricas e ópticas do início até o fim do experimento.

5.4 Resultados da caracterização das PSCs

5.4.1 Teste de deposição de camadas

Com os filmes da blendas com uma, duas e três camadas, foram feitas as análises em espectrofotômetro *UV-Vis* para verificar o comportamento dos espectros variando-se o número de deposições da blenda para aumentar a espessura do filme final. As Figura 54 e Figura 55 mostram os resultados dos espectros de absorbância e transmitância obtidos.

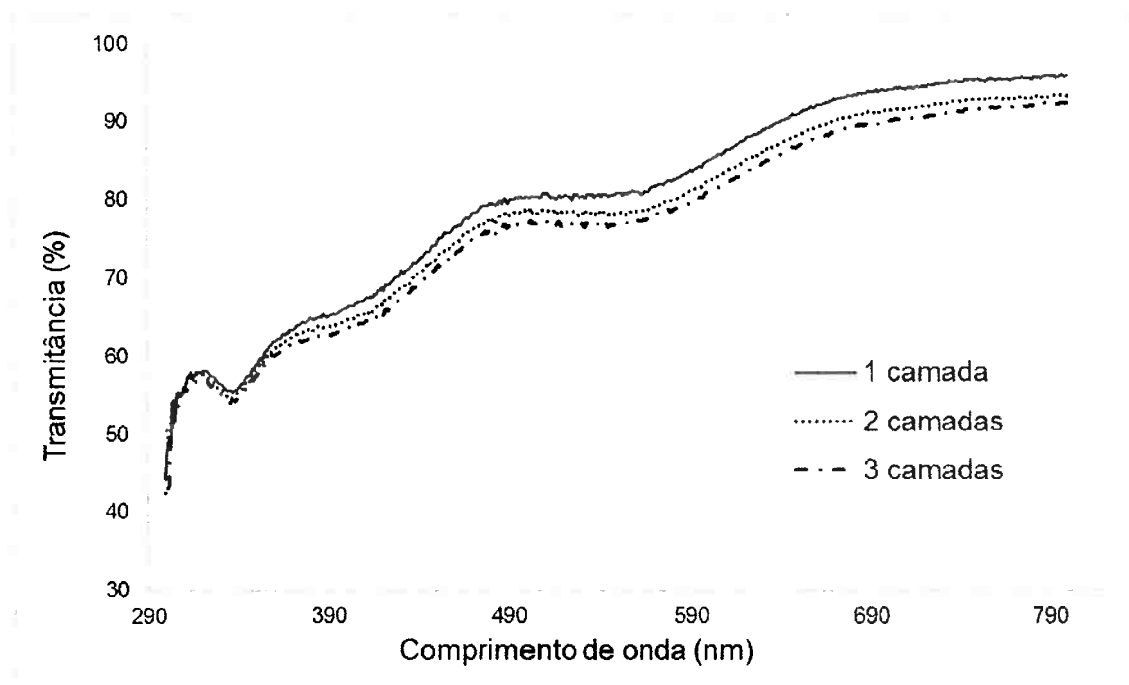


Figura 54 - Gráfico do espectro de transmitância dos filmes da blenda polimérica com uma, duas e três camadas

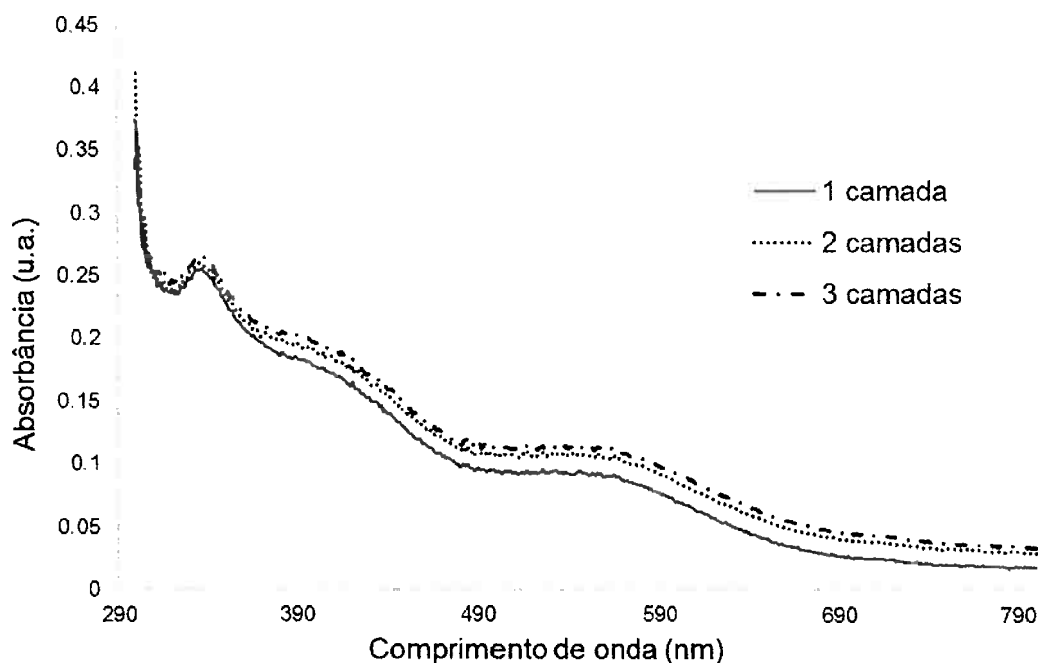


Figura 55 - Gráfico do espectro de absorvância dos filmes da blenda polimérica com 1, 2 e 3 camadas

Dos espectros, pode-se verificar que tanto a transmitância quanto a absorvância foram discretamente influenciadas pela quantidade de camadas depositadas. De uma para duas camadas vê-se um salto maior do que para três camadas, este resultado é atribuído à perda por dissolução quando da deposição da solução para formar uma nova camada sobre a anterior já seca. Essa dissolução tende a ser maior quanto maior o número de sobreposições.

Apesar de ser pequeno esse aumento, isso mostra que houve um aumento da espessura do filme com maior número de camadas depositadas. Portanto, nas montagens dos dispositivos fotovoltaicos foram utilizadas 3 deposições de solução da blenda por camada ativa, mesmo que a espessura não aumente tão significativamente.

5.4.2 Teste de extinção de fluorescência

O teste de extinção de fluorescência ocorreu em duas etapas, primeiro as lâminas com os filmes poliméricos foram analisadas em espectrofotômetro *UV-Vis* e depois, no espectrofotômetro de fluorescência usando o comprimento de maior absorção encontrados na primeira análise.

Na Figura 56 são apresentados os espectros de absorbância.

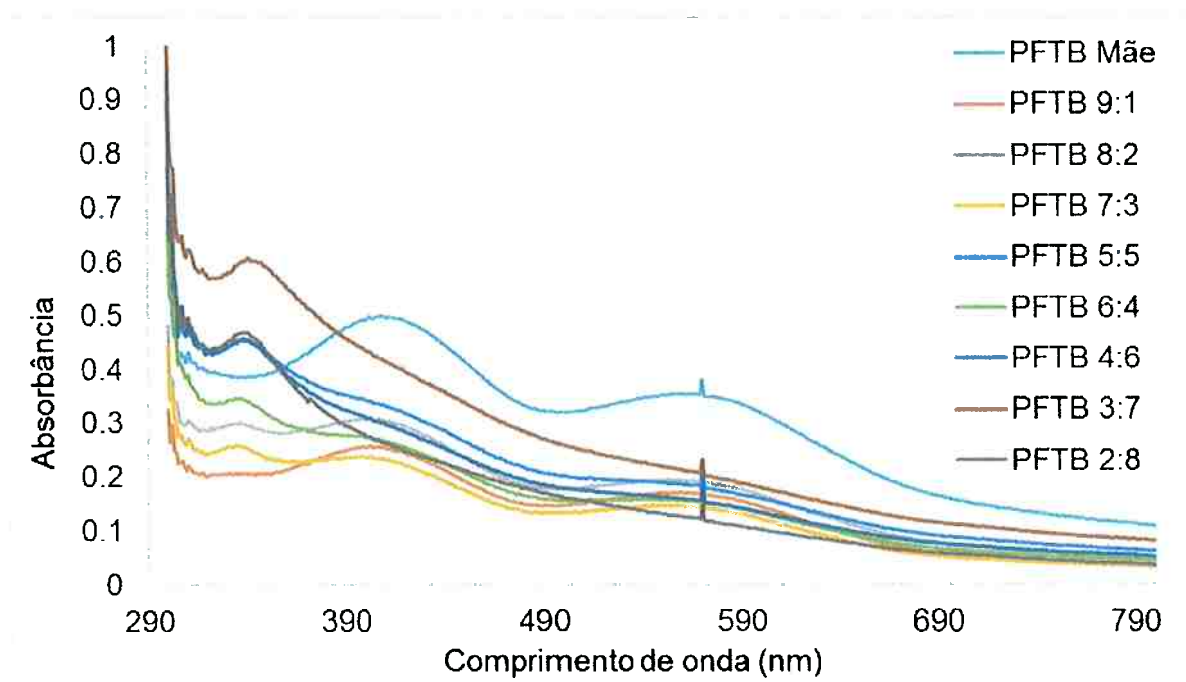


Figura 56 - Espectros de absorbância do teste de extinção de fluorescência das amostras de todas as composições preparadas.

Nos comprimentos de onda de cerca de 300 – 350 nm, observa-se picos altos de absorbância que foram desconsiderados por se tratarem da absorção de raios ultravioleta por parte do substrato de vidro, e não do filme polimérico.

E os picos observados em ≈ 400 nm e ≈ 570 nm representam as faixas de absorção do PFTB previstas na literatura. Como deseja-se utilizar o comprimento de onda de maior absorção do filme, o valor de 396 nm encontrado foi utilizado para radiação de excitação dos filmes na espectroscopia de fluorescência. E os resultados dessa análise se encontram na Figura 57.

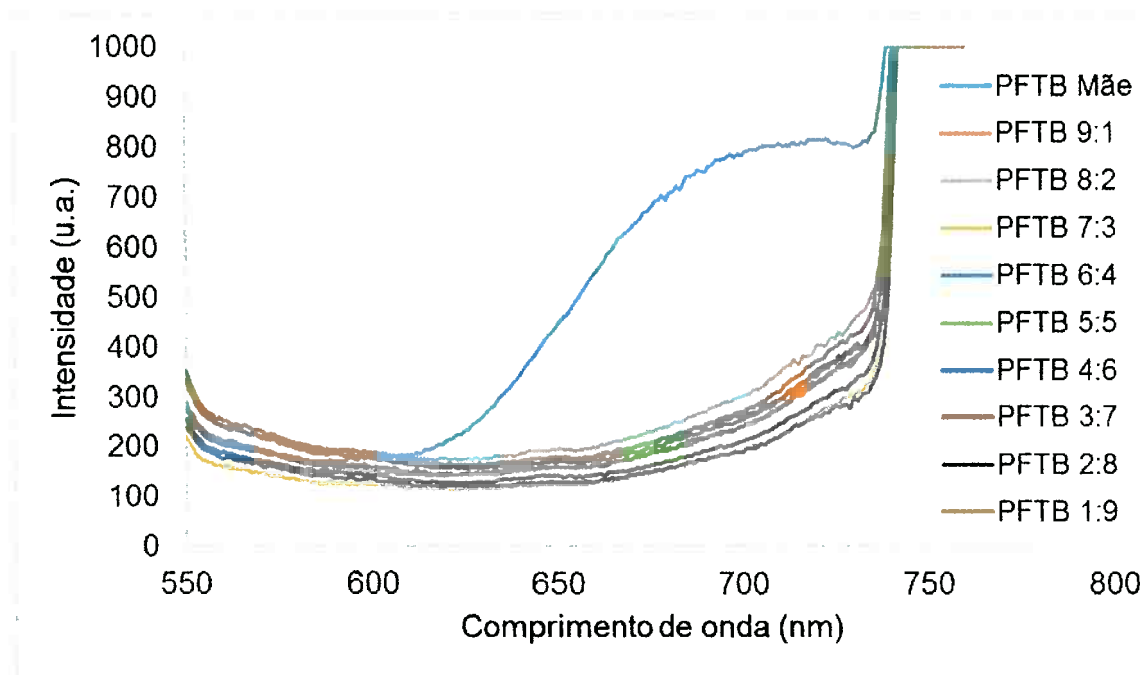


Figura 57 - Resultado da espectroscopia de fluorescência das amostras de todas as composições preparadas.

Como pode ser percebido nos resultados obtidos do fluorímetro, de todos os espectros o único que, quando excitado, demonstrou picos de fluorescência foi a amostra do PFTB puro (mãe). Quer dizer, o PFTB puro foi o único que não teve sucesso na separação de cargas, ocasionando em recombinações e, conseqüente, emissão de fótons.

Portanto, foi demonstrado aqui que desde a proporção mínima de 9:1 (PFTB:fulereno) observa-se uma excelente separação de cargas no filme, ou seja, a fluorescência zero é garantida. No entanto, para aumentar a área interfacial, como também, para intensificar essa separação de cargas, a proporção de 5:5 foi utilizada na condução das montagens dos dispositivos.

5.4.3 Teste de eficiência das PSCs em simulador solar

Assim como nos PLEDs, foram preparadas duas séries de dispositivos PSCs. Como descrito no item 4.4.2.1, as condições das montagens diferiram quanto à velocidade de rotação do *spinner* (3000 rpm, na primeira série, e 1000 rpm, na segunda) e quanto à concentração (0,5% na primeira e 0,7% na segunda) das soluções da blenda usada na camada ativa.

Então, as propriedades fotovoltaicas das células montadas foram investigadas através de testes no simulador solar. As curvas J-V das PSCs heterojunção das primeira e segunda séries estão representadas nas Figura 58 e Figura 59, respectivamente.

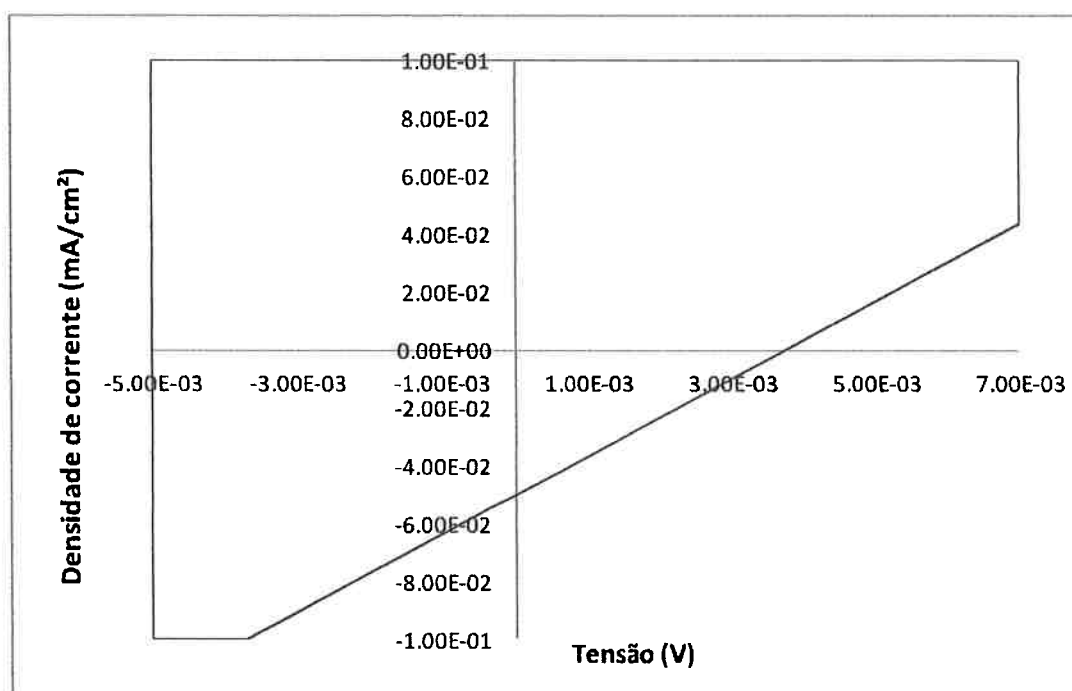


Figura 58 - Curva J-V de um dispositivo PSC da primeira série de montagem: 3000 rpm e solução 0,5 %.

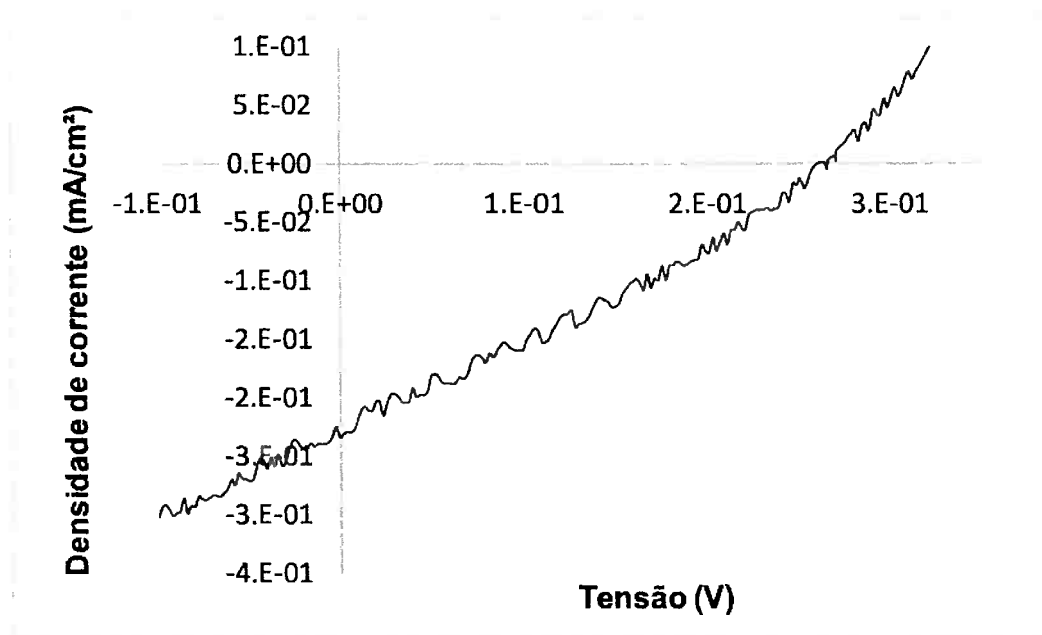


Figura 59 - Curva J-V de um dispositivo PSC da segunda série de montagem: 1000 rpm e solução 0,7 %

Observando-se as curvas J-V dos dispositivos, vemos que a da segunda montagem se apresentou mais característica de uma PSC, ao passo que a primeira deu-se como uma reta. Isso se deve, provavelmente à falta de refino na aquisição dos dados elétricos, gerando baixa precisão das medidas. Além disso, como a segunda série foi feita com menores rotações e maiores concentrações, espera-se uma maior espessura da camada ativa que, por sua vez, tem maior poder de absorver fótons da radiação luminosa, e assim, maior probabilidade de excitar éxcitons, causando a separação de cargas. Portanto, a espessura da camada ativa também tem influência no comportamento da curva da segunda série, que se mostrou mais característica.

Das curvas J-V podemos retirar parâmetros importantes para a caracterização das PSCs. A Tabela 7 resume os principais parâmetros fotovoltaicos das PSCs e a eficiência das mesmas.

Tabela 7 - Propriedades fotovoltaicas das PSCs feitas na primeira e segunda montagens.

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{MAX} (W/m ²)	P_T (W/m ²)	FF (%)	Eficiência η (%)
1ª montagem	0,053	0,004	0,0005	0,002	25,0	$5 \cdot 10^{-5}$
2ª montagem	0,233	0,26	0,183	0,605	30,3	0,018

Pode-se perceber que a célula obtida na segunda série de montagem apresenta os melhores resultados em todos os parâmetros, como também, na conversão energética. Já que durante a montagem dos dispositivos todas as condições se mantiveram as mesmas, exceto pela rotação e concentração da blenda, temos que essa diferença de resultados foi causada pela alteração dessas duas variáveis.

Como já dito, a diminuição da rotação e aumento da concentração da solução da blenda tiveram como finalidade aumentar a espessura da camada ativa e, com sucesso, foi observado que maiores espessuras levam a melhores desempenhos das PSCs em termos de conversão energética.

Aliás, a espessura das camadas é, relatada pela literatura, ser de grande importancia para a eficiência das PSCs. De acordo com Coutinho (2011), a espessura do filme da camada ativa deve ser ajustada para melhor aproveitar o espectro eletromagnético. Em seu projeto, utilizando poli(3-tiofeno) e PCBM como camada ativa em um dispositivo heterojunção, a espessura das camadas ativas foram variadas de 200 a 390 nm, proporcionando eficiências de conversão entre 2,2 e 3,5 %.

Já a eficiência de conversão das PSCs observadas aqui é muito pequena, sendo uma na ordem de 10^{-5} % e outra em 0,018 %. Estes resultados de eficiência estão muito abaixo de valores relatados por Liu e colaboradores em 2011 (1,54 % e 2,41 %) e por Li e colaboradores em 2014 (2,34 % e 2,56 %) nos quais os autores usaram copolímeros com estrutura química bastante semelhante aos copolímeros investigados neste trabalho, além da presença de fulereno para uma arquitetura do tipo heterojunção.

Diante disto, é factível presumir que a espessura da camada ativa, usada nas células solares confeccionadas neste trabalho e com arquitetura mista, estejam abaixo da espessura adequada. Visto que, a espessura dos filmes fotoativos não ultrapassaram 100 nm, mesmo realizando 3 deposições por camada ativa. Além disso, em espessuras menores que 100 nm pode não haver a formação de fases contínuas, doadoras e receptoras de elétrons, para que os portadores de cargas sejam transportados, efetivamente, para os eletrodos.

6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi sintetizado o copolímero conjugado PFTB, seguido de caracterizações e análises, a fim de comprovar a sua estrutura química e verificar e testar suas propriedades e funcionalidades.

A reação de acoplamento de *Suzuki* mostrou-se aparentemente eficiente na rota de síntese do PFTB, considerando que o rendimento da síntese (79,4%) foi considerável, obtendo-se um produto sólido, e que, também, o polímero apresentou características luminescentes coerentes com os estudos já feitos sobre o PFTB. No entanto, os resultados de EDX mostraram a presença do elemento bromo o que indica que a reação de terminação não foi concluída com sucesso. Em trabalhos futuros, pode-se aumentar o tempo de reação na última etapa da rota sintética, e/ou, aumentar a concentração de ácido benzenoborônico, responsável por terminar a reação e eliminar possíveis grupos halogenados terminais da cadeia polimérica.

Os resultados de absorbância e fluorescência em solução mostraram duas bandas principais com máximo de absorção a ≈ 390 nm (violeta) e a ≈ 530 nm (verde), e de luminescência a ≈ 460 nm (azul) e a ≈ 645 nm (vermelho). Isso também evidencia a eficiência da reação de acoplamento de *Suzuki*, pois era esperado que o PFTB por ser um copolímero conjugado com dois cromóforos distintos emitisse e absorvesse em dois comprimentos de ondas majoritários, como descrito na teoria. Isso indica o bom acoplamento dos monômeros utilizados.

A eletroluminescência dos dispositivos com PFTB (originalmente criados para células solares) apresentou resultados significativos. O dispositivo apresentou boa eletroluminescência com emissão de luz concentrada na região do vermelho (677 nm) tanto na primeira quanto na segunda série. Ficou comprovado também que os PLEDs à base de PFTB melhoram o seu comportamento eletroluminescente quando em blenda com PF e na presença de AZO como camada injetora de elétrons, tendo sido obtidos PLEDs com menor tensão de limiar e maior intensidade de eletroluminescência.

Foi comprovado através do experimento de deposição de camadas que duplas e triplas deposições de camada ativa aumentam a absorção de fótons no espectro de

emissão de luz solar. O experimento de extinção de fluorescência demonstrou que já na concentração de $\approx 10\%$ o fulereno causa, com sucesso, a fluorescência zero na camada ativa. Esses experimentos foram muito importantes na determinação das condições e variáveis das montagens, e para dar continuidade ao projeto.

Os dispositivos PSCs foram construídos com diferentes espessuras na camada emissora e foi observado um aumento de eficiência de $5 \times 10^{-5} \%$ para 0,018 %. Embora os valores sejam baixos, permitem concluir que melhora de três ordens de grandeza (mil vezes) foi alcançada nestas duas experiências, o que será de grande importância na escolha dos parâmetros a serem abordados em estudos futuros.

7 REFERÊNCIAS

ABHISHEK P.; KULKARNI A. P.; CHRISTOPHER J.; TONZOLA C. J.; BABEL A.; JENEKHE S. A. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* 2004, 16, p. 4556-4573.

AIP News Staff. Breakthrough in OLED Technology. *Applied Physics Letters*, 2016. Disponível em <https://publishing.aip.org/publishing/journal-highlights/breakthrough-oled-technology>. Acessado em 18 de novembro de 2016.

ANGEL ULLAN NIETO. The Basics of Organic Light Emitting Diodes. Liquid Crystals and Photonics Group, Universiteit Gent. Disponível em https://lcp.elis.ugent.be/tutorials/tut_oled. Acessado em 11 de novembro de 2016.

ASSAKA, A. M. *Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos Eletro – ópticos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2006

BAGHER, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar Cells. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 3, n. 3, 2014, p. 53-58.

BIAN, L.; ENWEI ZHU, E.; TANG, J. *et al.* Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, v. 37, 2012, p. 1292– 1331.

BRÜTTING W.; BERLEB S.; MÜCKL A. G. Devices physics of molecular light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic electronics*, 2002, 2, p. 1-36.

BURROUGHERS, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN. A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. *Nature* 1990, 347, 539.

BURROUGHERS, J. H.; JONES, C. A.; FRIEND, R. H. Polymeric semiconductor devices. *Synthetic Metals*, 1989, v. 28, p. 735-745.

BURROWS, H. D.; MELO, J. S.; SERPA, C. *et al.* Mechanistic studies on the photodegradation of 2,5-dialkyloxy-substituted para-phenylenevinylene oligomers by singlet oxygen. *J. Chem. Phys.*, v. 115, n. 20, 2001, p. 9601-9606.

CALLISTER, W. D. Ciências e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5ed. LTC, São Paulo, 2002.

CANESTRARO, C. D.; *Dispositivos fotovoltaicos orgânicos: estudo de camadas ativas e eletrodos*. Tese de doutorado, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CASSEMIRO, S. M. *Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros conjugados contendo unidades fluoreno alternadas com heterocíclicos para a confecção de dispositivos eletroluminescentes e fotovoltaicos*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CHENG, Y. J.; YANG, S. H.; HSU, C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chem. Rev.*, v. 109, 2009, p. 5868–5923.

CHIECHI, R. C.; HAVENITH, R. W. A.; HUMMELEN, J. C.; KOSTER L. J. A.; LOI, M. A. Modern plastic solar cells: materials, mechanisms and modeling. *Materials Today*, v. 16, 2013.

City Collegiate. Figura: estrutura molecular etileno. Disponível em: <http://www.citycollegiate.com/>. Acessado em 15 de dezembro de 2013.

CORREA, F. C.; *Copolímeros emissores de luz contendo grupos fluoreno e quinolina: preparação, caracterização e montagem de leds*. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

COUTINHO, D. S. *Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV) baseados em heterojunção de volume*. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

DCC. Department of Energy & Climate Change. *Electricity generation cost*, 2012.

Digidelve: “Como OLEDs funcionam”. Referência: recombinação par elétron-lacuna. Disponível em <http://digidelve.com/oled/how-oleds-work/>, acessado em 16 de fevereiro de 2013.

EIA. U.S. Energy Information Administration. Independent Statistics & Analyses. *Levelized cost and levelized avoided cost of new generation resources in the annual energy outlook, 2015*

FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHERS, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; DOS SANTOS, D. A.; BRÉDAS, J. L.; LÖNGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence In Conjugated Polymers. *Nature* 1999, 397, 121.

FRIEND, R.H. Semiconductor device physics of conjugated polymers. *Sol. Stat. Phys.* 1995, 49, 1 p.

GEDEFAW, D.; MA, Z.; MULUGETA, E.; ZHAO, Y.; ZHANG, F.; ANDERSSON, M. R.; MAMMO, W. An alternating copolymer of fluorene donor and quinoxaline acceptor versus a terpolymer consisting of fluorene, quinoxaline and benzothiadiazole building units: synthesis and characterization. *Polym. Bull.* (2016) 73:1167–1183.

GLOGAUER, A.; *Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromófora o fluoreno-vinileno-fenileno*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2004.

HE, B.; LI, J.; BO, Z.; HUANG, Y. Studies of green emission in polyfluorenes using a model polymer. *Polymer Journal*, v. 39, n. 12, 2007, p. 1345–1350.

HE, Z.; ZHONG, C.; HUANG, X.; WONG, W.; WU, H.; CHEN, L.; SU, S.; CAO, Y. *Adv. Mater.*, 2011, 23, p. 4636.

Heliatek R&D. Notícia de eficiência de 12%, 2013. Disponível em: http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/neuer-weltrekord-fur-organische-solarzellen-heliatek-behauptet-sich-mit-12-zelleffizienz-als-technologiefuhrer/?lang=en. Acessado em 31 de janeiro de 2013.

Heliatek R&D. Notícia de eficiência de 13,2%, 2016. Disponível em: <http://www.heliatek.com/en/press/press-releases/details/heliatek-sets-new-organic-photovoltaic-world-record-efficiency-of-13-2>. Acessado em 31 de maio de 2016.

Hong Kong UST. Notícia de eficiência de 11,5%, 2016. Disponível em: <http://www.ust.hk/about-hkust/media-relations/press-releases/hkust-develops-environmentally-friendly-organic-solar-cells-record-performance-2/>>. Acessado em 3 de junho de 2016.

HU, B.; YAN, L.; SHAO, M. *Adv. Mater.* 21, 1500, 2009

HUMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA, J. R. de. Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores. *Polímeros* [online]. 1998, vol.8, n.3, p. 55-63. ISSN 0104-1428.

HUNGA L. S.; CHEN C. H. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering*, **2002**, 39, p. 143-222.

INGANÄS, O.; ZHANG, F.; ANDERSSON, M. R.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, p. 1731–1739.

IPCC. *IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation: summary for policymakers*, 2011.

ITO, M.; LESPINATS, S.; MERTEN, J.; MALBRANCHE, P.; KUROKAWA, K.; Life cycle assessment and cost analysis of very largescale PV systems and suitable locations in the world. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, volume 24; p. 159-174, 2016.

KARIKOMI, M.; KITAMURA, C.; TANAKA, S.; YAMASHITA, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, p. 6791–6792.

KESHTOV, M. L.; SHARMA, G. D.; KUKLIN, S. A. *et al.* Synthesis and characterization of two new benzothiadiazoleand fused bithiophene based low band-gap D-A copolymers: Application as donor bulk heterojunction polymer solar cells. *Polymer*, v. 65, **2015**, p. 193-201.

KHAN, M. A.; XU, W.; KHIZAR-UL-HAQ; BAI, Y.; JIANG, X. Y.; ZHANG, Z. L., ZHU, W. Q. "Influence of p-doping hole transport layer on the performance of organic light-emitting devices"; *Semiconductor Science Technology*; volume 23; p. 1-5; 2008.

KIM, C.-H.; SHINAR, J. "Bright small molecular white organic light-emitting devices with two emission zones"; *Applied Physics Letters*; volume 80; número 12; p. 2201-2203; 2002.

KOCH N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, 8, p. 1438-1455.

Konarka. Notícia de eficiência de 9%, 2011. Disponível em: <http://www.konarka.com>. Acessado em 12 de março de 2012.

KOTHA, S.; LAHIRI, K.; KASHINATH, D. Recent applications of the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in organic synthesis. *Tetrahedron*, 2002, 58, p. 9633-9695 p.

KRONHOLM, D.; HUMMELEN, J. C. A new material for high-performance solar cells. *SPIE*, **2008**.

KROON, R.; LENES, M.; HUMMELEN, J. C.; BLOM, P. W. M.; DE BOER, B. *Polym. Rev.*, 48, 531, 2008

KULARATNE, R. S.; MAGURUDENYA, H. D.; SISTA, P.; BIEWER, M. C.; STEFAN, M. C. Donor–Acceptor Semiconducting Polymers for Organic Solar Cells. *Journal of Polymer Science*, part A: Polymer Chemistry **2013**, 51, p. 743–768.

KUZNETSOV, I. E.; SUSAROVA, D. K.; INASARIDZE, L. N.; KLYUEVB, M. V.; TROSHIN, P. A. Synthesis of statistical carbazole–fluorene–thiophene–benzothiadiazole copolymers and their investigation in organic solar cells. *Mendeleev Commun.*, 2015, **25**, p. 277–279

LEE, J. Y.; KIM, S. H.; SONG, I. S.; MOON, D. K. Efficient donor–acceptor type polymer semiconductors with well-balanced energy levels and enhanced open circuit voltage properties for use in organic photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, **2011**, p. 16480–16487.

LEE, J.; HSU, S. L.; LEE, P.; CHUANG, H.; CHEN, J.; CHOU, W. Structure Modification and Annealing Effect of Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Polyfluorene Derivatives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, p. 4618–4625.

LI, J.; TONG, J.; ZHANG, P.; YANG, C.; CHEN, D.; ZHU, Y.; XIA, Y.; FAN, D. Synthesis and Photovoltaic Properties of Alternating Conjugated Polymers Derived from Thiophene-Benzothiadiazole Block and Fluorene/Indenofluorene Units. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, v. 35, No. 2.

LI, J.; TONG, J.; ZHANG, P.; YANG, C.; CHEN, D.; ZHU, Y.; XIA, Y.; FAN, D. Synthesis and Photovoltaic Properties of Alternating Conjugated Polymers Derived from Thiophene-Benzothiadiazole Block and Fluorene/Indenofluorene Units. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, Volume 35, Issue 2, **2014**, p.505-51.

LIU, M.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; LI, J.; LIU, Y.; TAN, H.; NI, M.; LEI, G.; ZHU, M.; ZHU, W. Significantly Improved Photovoltaic Performances of the Dithiophene-Benzothiadiazole-alt-Fluorene Copolymers by Incorporating Carbazole Units in Fluorene Moiety. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 49, p. 3874–3881 (**2011**).

LIU, Y. R.; PENG, J. B.; LAI, P.T. “Stability of polymer thin-film transistors based on poly (2-methoxy-5-(20-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene)”; *Applied Surface Science*; volume **253**; p. 6987–6991; **2007**.

MIYAURA, N.; SUZUKI, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds *Chem. Rev.* 1995, 95, p. 2457-2483 p.

MU, H.; LI, W.; JONES, R.; STECKL, A.; KLOTZKIN, D. “A comparative study of electrode effects on the electrical and luminescent characteristics of Alq₃/TPD OLED: Improvements due to conductive polymer (PEDOT) anode”; *Journal of Luminescence*; volume **126**; p. 225-229; **2007**.

NAKAYAMA, T.; HIYAMA, K.; FURUKAWA, K.; OHTANI, H. “Development of Phosphorescent White OLED with High Power Efficiency and Long Lifetime”; *Konica Minolta Technology Report*; volume **5**; p. 115-120; **2008**.

NREL. Gráfico: eficiência de células solares. Disponível em: <http://www.nrel.gov/ncpv/>. Acessado em 3 de junho de 2016.

OLED-info. Figura: previsão de receita em *displays*. Disponível em <http://www.oled-info.com/>. Acessado em 18 de novembro de 2016.

OLIVEIRA, H. P. M. de; COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. *Quim. Nova*, v. **29**, No. 2, 277-286, 2006.

PADDOCK, A. N. Probing microscopy technique produces green solar cells, 2012. Disponível em <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=49904>. Acessado em 11 de novembro de 2016.

PALUCKA, T. 50 years ago: How Holonyak won the race to invent visible LEDs. *MRS Bulletin*, v. 37, October, p. 963-967, 2012.

PANKOVE, J. I. Optical processes in semiconductors. *Dover Publications*, New York, 1975.

PARENTI, F.; MORVILLO, P.; BOBEICO, E.; DIANA, R.; LANZI, M.; FONTANESI, C.; TASSINARI, F.; SCHENETTI, L.; MUCCI, A. (Alkylsulfanyl)bithiophene-*alt*-Fluorene: π -Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, p. 5659–5667.

PETERS, C.H.; S.-QUINTANA, I. T.; KASTROP, J. P.; BEAUPRER, S.; LECLERC, M.; MCGEHEE, M. D. *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**, 491.

Research and Markets. OLED Display Forecast 2015-2025: The Rise of Plastic and Flexible Displays. Disponível em <http://www.prnewswire.com/>. Acessado em 18 de novembro de 2016.

RWTH Aachen Physik: "Organic Thin Films". Figura: funcionamento das PSCs. Disponível em <http://wwwo.physik.rwth-aachen.de/en/institutes/institute-ia/research/organic-thin-films>. Acessado em 02 de novembro de 2016.

SANTOS, E. R.; *Estudos de tratamentos superficiais em substratos de óxidos transparentes condutivos para a fabricação de dispositivos poliméricos eletroluminescentes*. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SEDRA A. S.; SMITH K. S. Diodos, em Microeletrônica. 4a. Edição. Makron Books Ltda, São Paulo, **1998**.

SERVAITES, J. D.; RATNER, M. A.; MARKS, T.J. *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 163302.

SHEATS, J. R.; ANTONIADIS, H.; HUESCHEN, M. *et al.* Organic electroluminescent devices. *Science*, v. 273, **1996**, p. 884–888.

SHIRAKAWA, H.; CHIANG, C. K.; FINCHE, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; LOIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, v. **39** (1977) 1098.

SILVA, D. J. *Estudo de copolímeros a base de fluoreno e benzotidiazol em diodos emissores de luz e células fotovoltaicas poliméricas*. Tese (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

STEIM, R.; KOGLER, F. R.; BRABEC, C. J. Interface materials for organic solar cells. *J. Mater. Chem.*, v. 20, 2010, p. 2499–2512.

SU, W. F.; CHEN, T. T.; CHEN, Y. Synthesis and optoelectronic properties of luminescent copolyfluorenes slightly doped with thiophene chromophore. *Polymer*, v. 51, **2010**, p. 1555–1562.

SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 576, p. 147–168.

TANG, C. W.; *Appl. Phys. Lett.* v. **48** (1986) 183.

THOMAS, K. R. J.; LIN, J. T.; VELUSAMY, M. *et al.* Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: bright red-light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, v. 14, **2004**, p. 83–90.

UNC Charlotte. Solar Cell Fundamentals Lab Lecture 9 – Solar Cell Testing using the Keithley 4200, 2012. Figura: curva característica de uma célula solar. Disponível em <http://coefs.uncc.edu/jahudak/ecgr-4151/>. Acessado em 18 de novembro de 2016.

VISSER, P.; “OLED technology: also: the ultimate lighting solution? Potential and status of a promising technology”. Fokus: Oled in der Anwendung; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; Weinheim; p. 27-29; 2008.

YONG, Z.; LEI, W.; CHUN, L.; WEN-JIN, Z.; HUA-HONG, S.; YONG, C. “Enhanced Electroluminescent Efficiency Based on Functionalized Europium Complexes in Polymer Light-Emitting Diodes”; *Chinese Physics Letters*; v. **24**, número 5; p. 1376-1379; 2007.

YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. *Science* **1995**, *270*, p. 1789–1791.

ZHANG, M.; GU, Y.; GUO, X.; LIU, F.; ZHANG, S.; HUO, L.; RUSSELL, T.; HOU, J. *Adv. Mater.*, 2013, **25**, p. 4944.

ZHAO, B.; HE, Z.; CHENG, X.; QIN, D.; YUN, M.; WANG, M.; HUANG, X.; WU, J.; WU, H.; CAO, Y. *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, p. 5077.

ZHONG, H. L.; WONG, M. S.; FUKUTANI, H.; TAO, Y. Full Emission Color Tuning in Bis-Dipolar Diphenylamino-Endcapped Oligoarylfluorenes. *Chemistry of materials*, 2005, *17*, p. 5032-5040.

ZHOU, H.; YANG, L.; YOU, W. *Macromolecules*, **2012**, *45*, p. 607–632.