

CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICA DE POLÍMEROS ORGÂNICOS SEMICONDUCTORES

Igor Vinícius Dias¹ (IC), Roberto Shigueru
Nobuyasu Junior (PQ)¹

¹ Universidade Federal de Itajubá

Palavras-chave: Agregados H-J. Espectroscopia UV-Vis. Fluorescência induzida.

Introdução

Polímeros semicondutores são um ramo de materiais orgânicos que têm atraído uma grande atenção devido ao potencial de uso em diversas áreas, como eletrônica orgânica, fotônica e bioeletrônica. Essa diversidade de áreas se deve ao fato que esse tipo de material apresenta características bastante úteis, que entre as principais estão: a similaridade com as propriedades elétricas dos semicondutores inorgânicos e flexibilidade/baixo custo de produção do produto.

Um dos fenômenos que ocorrem em polímeros semicondutores é a capacidade de emitir luz quando fornecido energia a eles, esse fenômeno é conhecido como luminescência e é explorado em dispositivos como diodos emissores de luz orgânicos, que são aplicados em displays flexíveis, como em smartphones retrateis e televisores curvos.

Conhecendo as suas propriedades físicas e químicas, é possível ajusta-los de modo a aumentar a eficiência sem aumentar significativamente o seu custo de produção. Tendo isso em mente, dois polímeros com futuro potencial foram caracterizados fotofisicamente, o SN038 e o MS037.

Metodologia

Foram dissolvidos ambos os polímeros em diversos solventes, sendo o solvente Clorofórmio o que apresentou melhores resultados. Era necessário a dissolução, pois o espectrofotômetro utilizado para fazer a caracterização da absorção óptica dos polímeros utiliza como método de análise a espectroscopia UV-Vis, consistindo em emitir luz (com intensidade I_0) do espectro visível até o ultravioleta sobre a amostra e obtendo através de um sensor a intensidade que foi transmitida a amostra (I_λ), retornando o espectro de absorbância da amostra ali contida, sendo a absorbância definida na equação 1. Em muitos casos, a amostra segue a Lei de Beer-Lambert, evidenciada na equação 2, que relaciona linearmente a

absorbância com a concentração da substância, a distância percorrida pela luz dentro do frasco e o coeficiente de absorção molar, sendo este influenciado pela luz que é absorvida pela amostra. Os casos que não obedecem a lei se devem, possivelmente, a formação de agregados em altas concentrações ou a presença de outras espécies absorvedoras.

$$A_{(\lambda)} = -\text{Log} (I_\lambda/I_0) \quad (1)$$

$$A_{(\lambda)} = lc\varepsilon_{(\lambda)} \quad (2)$$

onde: l é a largura da cubeta (cm), c é a concentração molar (mol L^{-1}) e $\varepsilon_{(\lambda)}$ é o coeficiente de absorção molar (cm L mol^{-1}).

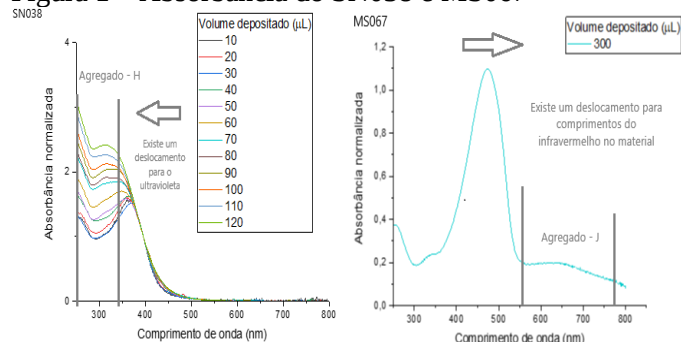
Para a caracterização da emissão óptica dos materiais foi realizado medidas em solução e em estado solido, utilizando matrizes poliméricas (PMMA e Zeonex). Era incidido sobre as amostras luz produzidas por lasers que trabalham com comprimentos de onda de 280 nm, 365 nm e 405 nm. Para o preparo das amostras em estado solido foi feito uma solução de 70 μL de matriz para 30 μL de polímero e depositado sobre uma placa de petri, era necessário deixar descansar as placas de petri com o material afim de dar tempo pro mesmo se organizar sobre ela e para o estado em solução era depositado material dentro de uma cubeta com 3 mL de solvente. Por fim, foi apontado os lasers sobre as amostras de modo a intensificar a emissão do material, sendo utilizado um conjunto de lentes afim de aumentar a intensidade da luz medida no espectrômetro que retornava à intensidade em função do comprimento de onda da luz. Para a obtenção do espectro de emissão do estado solido foi-se apenas utilizado o laser que trabalha no comprimento de onda 280 nm com a intenção de comparar o estado solido com o em solução.

Resultados e discussão

Foi-se obtido o espectro de absorção de ambos os polímeros, figura 1, e notou-se a formação de agregados do tipo J e H, respectivamente, do MS067 e SN038. Agregados do tipo J se formam quando as diferentes estruturas dos polímeros se organizam de forma quase linear, podendo facilitar na condução de carga do material orgânico, enquanto o tipo H se organiza de modo a deixar suas cadeias paralelas. Outro ponto a se destacar é o deslocamento da banda de absorção em direção ao infravermelho e ultravioleta devido que, respectivamente, a presença dos agregados J e H nos polímeros. O polímero MS067 absorveu uma ampla

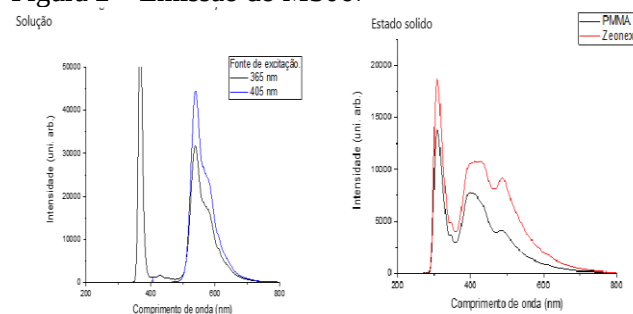
região do espectro visível enquanto o SN038 houve uma absorção do espectro ultravioleta.

Figura 1 – Absorbância do SN038 e MS067



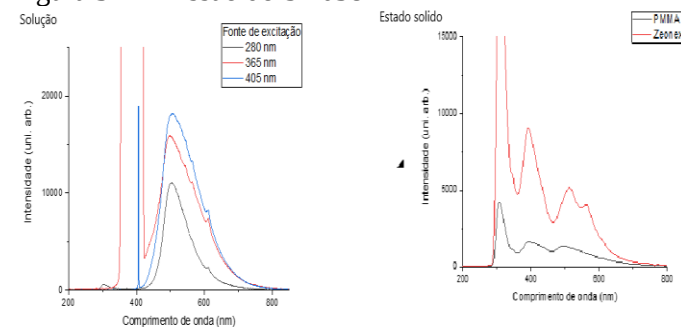
Os espectros de emissão do MS067, figura 2, em solução o material emitiu nos comprimentos de onda 500 nm a 700 nm, diferente ao de estado sólido, que emitiu entre 350 nm e 700 nm. Nota-se que a emissão em Zeonex apresentou intensidades maiores se comparado a emissão em PMMA.

Figura 2 – Emissão do MS067



Agora abordando o SN038, a sua emissão em solução apresentou picos em 560 nm e 610 nm, possivelmente se deve a interação entre a luz e as diferentes estruturas do polímero, podendo apresentar espectros sobrepostos. A emissão em estado sólido, com destaque a matriz Zeonex, apresentou os outros espectros que antes estavam ocultos. A figura 3 mostra os espectros de emissão do SN038.

Figura 3 – Emissão do SN038



Conclusões

Os polímeros apresentaram resultados bons, tendo absorções satisfatórias e emissões boas mesmo com a presença de agregados. A presença de agregados pode vir a ser útil se busca deslocar o espectro de absorção do polímero para certa região, como em células solares orgânicas que absorvem no UV, ou se deseja aumentar a eficiência do deslocamento de energia no polímero, fenômeno útil se o objetivo for a condução de uma corrente elétrica, por exemplo. Porém se o objetivo é fazer a sua emissão ser a máxima possível, essa presença impacta negativamente. Com os resultados da absorção obtidos é fácil perceber que a interferência da agregação aumenta conforme a concentração de material aumenta, portanto para minimizar essas interações é necessário o trabalho em pequenas concentrações. Partindo para a emissão, as matrizes poliméricas aumentaram em muito a intensidade de emissão, com destaque para a Zeonex, apresentando intensidades altas para ambos os materiais.

O polímero MS067, apesar de se dissolver na presença de clorofórmio inicialmente, formou grãos de material no interior do recipiente que estava guardado e se acumulando ao fundo deste após alguns minutos, mostrando que estava muito concentrado ou que não foi dissolvido completamente, podendo ter impactado na medição da absorbância do mesmo. Nota-se que houve a interferência dos equipamentos nas medições de emissão de todos os espectros, mostrando que não houve a melhor posicionamento dos equipamentos afim de eliminar sua interferência, podendo o conjunto de lentes empregado na emissão ter focado, junto com a luz emitida do material, o feixe de luz do laser.

Agradecimentos

Agradeço a Fapemig pelos projetos APQ-00052-21, APQ-04537-22, APQ-00144-24 e a UNIFEI pelo projeto PIDI262-2022, por tornarem a pesquisa possível. Obrigado ao professor Dr. Roberto S. N. Junior por fazer esse projeto acontecer.

Referências

1. VALEUR, Bernard. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. LAKOWICZ, Joseph. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3. ed. New York: Springer, 2006.

3. ZHAO, Xinyi; SUN, Peiqin; ZHAO, Ke. The study of aggregation dynamics of conjugated polymer solutions in UV-vis absorbance spectra by considering the changing rate of average photon energy. *Heliyon*, v. 7, e06638, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06638>>. Acesso em: 26 set. 2024.
4. YAMAGATA, Hiroshi; SPANO, Francis C. Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies: The HJ-aggregate model. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, 184901, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4705272>>. Acesso em: 26 set. 2024.
5. HESTAND, Nicholas J.; SPANO, Frank C. *Expanded theory of H- and J-molecular aggregates: the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer*. Chemical Reviews, v. 118, n. 15, p. 7069-7163, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>. Acesso em: 24 set. 2024.