

Síntese e caracterização do copolímero PFN com sistemas catalíticos baseados em paládio para aplicação em dispositivos emissores de luz de perovskita (PeLEDs)

Elisa Barbosa de Brito (CTI), Olavo Verruma Fiamancini (CNPEM), João Batista Souza Junior (CNPEM), Maria de Fátima Vieira Marques (UFRJ), Jilian Nei de Freitas (CTI)

Divisão de Nano, Microssistemas e Materiais – DINAM-CTI/MCTI Renato Archer - Campinas/SP
Laboratório Nacional de Nanotecnologia- CNPEM- Campinas/SP
Laboratório de Materiais para Dispositivos Optoeletrônicos – LMDOE/ IMA-UFRJ – Cidade Universitária/RJ

ebrito@cti.gov.br

Resumo

Estratégias para melhorar a interface entre a camada de transporte de buracos e a camada emissora de perovskita tem sido amplamente investigadas, dentre elas destaca-se a deposição de uma camada ultrafina de polímero, tal como o poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-co-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) que, além de melhorar o contato entre as camadas, propicia a redução de defeitos do filme de perovskita. Relata-se no presente trabalho a síntese desse copolímero em dois sistemas catalíticos diferentes, e suas características são analisadas.

Palavras-chave: *Polímeros semicondutores, copolímeros conjugados, síntese de acoplamento, dispositivos emissores de luz, dispositivos de perovskita.*

1. Introdução

Dispositivos emissores de luz baseados em perovskita (PeLEDs) tem despertado grande interesse do setor de tecnologia de iluminação e exibição, uma vez que apresentam ampla gama de cores e alta pureza [1,2]. Na construção desses dispositivos, as camadas intermediárias desempenham papel fundamental para o transporte de cargas e consequentemente na recombinação radiativa do éxciton [3]. Dentre essas camadas, destaca-se a camada de transporte de buracos (HTLs), uma vez que está em contato com a perovskita, que é a camada emissiva. Defeitos provenientes da camada emissiva podem resultar em centros de recombinação não radiativa, diminuindo assim o desempenho do dispositivo [3,4]. Desse modo, estratégias para melhorar o contato interfacial entre a HTL e a camada de perovskita são investigadas [1,5]. Nessa perspectiva, surge o emprego do copolímero poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-co-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN), este é reportado na literatura como um material que pode ser empregado em dispositivos emissores de luz, entretanto, apresenta

emissão de luz ruim, uma vez que forma excímeros [6–8]. Assim, tal copolímero costuma ser empregado como camada injetora de elétrons, ou camada transportadora de elétrons, seja em dispositivos de emissão de luz e/ou dispositivos fotovoltaicos, tendo por função ajustar a barreira de energia na interface entre a camada ativa e o eletrodo e/ou fornecer condições de contato seletivo para os respectivos portadores (ora age como bloqueio de buracos, ora, injeção de elétrons) e por fim, evitar reações indesejáveis na interface, seja por penetração de oxigênio ou umidade [9–12]. Tal copolímero pode ser sintetizado por meio de reações de acoplamento de Suzuki, usualmente catalisada por acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) [13].

No presente trabalho, o copolímero de PFN foi sintetizado a partir do emprego de dois diferentes sistemas catalíticos, a fim de empregá-lo futuramente em dispositivos PeLEDs como camada interfacial entre a HTL/perovskita.

2. Metodologia

2.1 Síntese dos copolímeros de PFN com dois sistemas catalíticos distintos

Para a obtenção do copolímero poli[(9,9-bis(3'-(N,N-dimetilamino)propil)-2,7-fluoreno)-co-2,7-(9,9-dioctilfluoreno)] (PFN) foram empregados os monômeros, 9,9-dioctilfluoreno-2,7-diborônico (M1) e 2,7-dibromo-9,9 bis [3-dimetilamino)propil] fluoreno (M2). A síntese foi mediada por dois sistemas catalíticos distintos, sendo estes o acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) com trioctilfosfina ($\text{P}(\text{Oct})_3$) e tetraquis(trifenilfosfina)paládio ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$). Como a síntese envolve fração aquosa e orgânica foi inserido ao meio reacional 10 gotas de sal de amônio quaternário (Aliquat 336), que tem por função ser um agente de interface. Para os copolímeros PFN-OAc e PFN- Ph_3 , as proporções dos demais componentes da reação foram de 0,03 mmol dos catalisadores e 2,508 mmol do carbonato de potássio comumente usado em reações de acoplamento de Suzuki. Já para o copolímero PFN-OAc₂ foram empregados 0,06 mmol do sistema catalítico, bem como o dobro dos demais componentes, conforme apresentado na Figura 1.

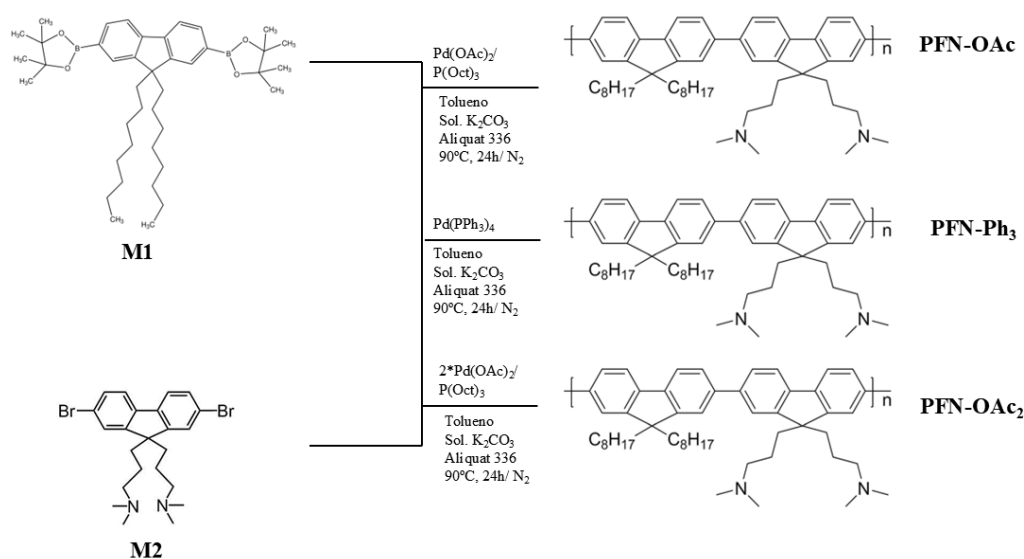


Figura 1: Rota sintética para a preparação dos copolímeros de PFN.

2.2 Caracterização dos copolímeros de PFN

Os polímeros foram analisados por termogravimetria para investigar a resistência térmica e para tanto, as amostras em pó foram submetidas a aquecimento na faixa de temperatura ambiente a 700°C em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de $60,0\text{ mL/min}$ com uma taxa de aquecimento de 10°C/min , sob atmosfera de nitrogênio em equipamento TA Instruments Q500. Já as análises de absorvância e emissão dos polímeros (UV-Vis) foram obtidas para filmes dos materiais depositados sobre substratos de vidro, a partir de soluções de concentração de 10mg/mL em clorofórmio depositados em *spin-coating* a uma velocidade de 4000 rpm por 30 segundos, seguido de *annealing* a 100°C por 10 min em placa de aquecimento. As análises de UV-Vis foram conduzidas em equipamento Duetta-Horiba.

As curvas de voltametria cíclica foram obtidas para os filmes de PFN depositados sobre vidro/ITO (eletrodo de trabalho), a célula foi composta por três eletrodos, sendo estes, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl e o eletrodo de trabalho. Estes foram mergulhados em solução eletrolítica de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio borbulhado de nitrogênio (TBAPF_6) ($0,1\text{ M}$) em acetonitrila. A varredura de potencial foi realizada de $-2,5$ a $2,5\text{V}$ em um potenciostato Autolab da Methrom.

Para verificar a morfologia dos polímeros de PFN os filmes empregados na análise de UV-Vis foram submetidas à análise de microscopia de força atômica (AFM). As imagens ($10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$) foram obtidas por microscópio NanoSurf C3000 e tratadas em software Gwyddion (64 bit).

2.3 Teste preliminar do emprego de PFN como camada de transporte complementar em dispositivos emissores de luz de perovskita

A fim de realizar um estudo preliminar do emprego do copolímero PFN como camada de transporte de buracos complementar em dispositivos de perovskita foi escolhida a amostra de PFN-OAc para averiguar seu efeito na emissão do dispositivo construído a configuração demonstrada na Figura 2.

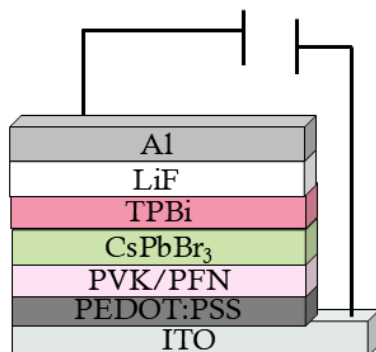


Figura 2: Configuração do PeLED investigado.

Vale ressaltar que a síntese da perovskita (CsPbBr_3) está em fase de adaptação e, portanto, as emissões obtidas ainda não são condizentes aos valores observados na literatura, entretanto, para fins de antecipar se haveria uma influência positiva do copolímero estudado no PeLED foi realizado um teste preliminar mesmo sem a otimização da camada de perovskita. Para a construção dos dispositivos foi adotado um substrato fotolitografado com padrão de pixel de $0,09 \text{ cm}^2$ de área ativa. Após o processo de limpeza, um filme de Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT:PSS) foi depositado por *spin-coating* a uma velocidade de 4000 rpm por 30 segundos. Em uma *glovebox* foram preparadas previamente as soluções das camadas de transporte complementar de poli(9-vinilcarbazol) (PVK) e PFN-OAc nas concentrações de 10 mg/mL em tetrahydrofurano e 1 mg/mL em clorobenzeno, respectivamente, e estas foram deixadas sob agitação a 1000 rpm *overnight*. Após esse período, a camada de PVK foi depositada por *spin-coating* a 4000 rpm por 30 segundos, seguido por um processo de recozimento em placa de aquecimento a 100°C por 10 minutos. A camada de PFN-OAc foi depositada a uma velocidade de 2000 rpm por 30 segundos, seguido pelo processo de recozimento a 100°C por 10 min. A camada emissora foi composta pelo ponto quântico de perovskita de CsPbBr_3 (emissor de luz verde) sintetizado por um parceiro no CNPEM. Este material estava disperso em tolueno e foi utilizada a velocidade de rotação de 1000 rpm por 30 segundos para deposição da camada de perovskita. As demais camadas foram depositadas por

evaporação térmica a uma taxa de 1Å/s . Após a montagem dos dispositivos, estes foram transferidos para uma cápsula de medidas (porta amostras) para caracterização fora da *glovebox*. As curvas de corrente- tensão foram obtidas por meio de um medidor de fonte Keitley 2410-C, enquanto os espectros de eletroluminescência foram adquiridos com um fluorímetro portátil Ocean Optics USB2000+. Por fim, as coordenadas de luminância e CIE foram obtidas por um medidor de cor CS-100a (Konica Minolta).

3. Resultados e Discussões

3.1. Análise termogravimétrica dos copolímeros PFN

Na Figura 3 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos copolímeros de PFN sintetizados.

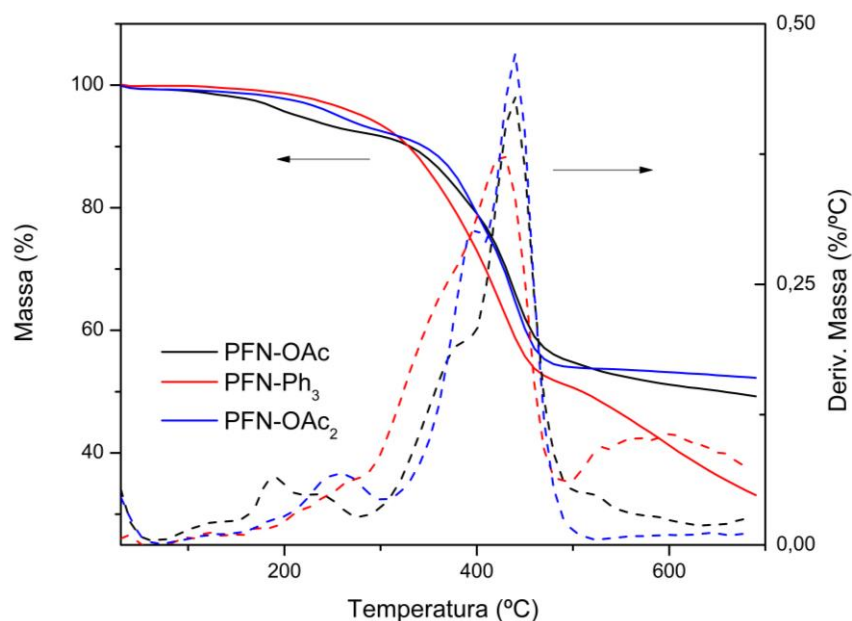


Figura 3: Curvas de TG/DTG dos copolímeros PFN.

As informações obtidas através das curvas são reportadas na Tabela 1, onde é possível notar que os copolímeros sintetizados na presença de $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{Oct})_3$ apresentaram maior estabilidade térmica que o sintetizado com $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, onde a temperatura na qual o copolímero começa a degradar é em torno de $360\text{--}375^\circ\text{C}$ e a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima é de 438°C .

Tabela 1: Resultados de termoestabilidade dos copolímeros de PFN.

Copolímeros	$T_{10\%}$ ($^\circ\text{C}$)	T_{onset} ($^\circ\text{C}$)	$T_{\text{máx}}$ ($^\circ\text{C}$)
PFN-OAc	332	375	439
PFN-Ph ₃	330	333	426
PFN-OAc ₂	346	368	439

Entretanto, todos os copolímeros sintetizados apresentam estabilidade térmica superior a 300°C, suficiente para a aplicação de interesse.

3.2 Análise de absorbância e fotoluminescência dos filmes de PFN

Ma e colaboradores (2019) reportam que o copolímero PFN apresenta um máximo de absorção em torno de 380 nm, atribuído à transição p-p* do polímero, enquanto o espectro de fotoluminescência apresenta máximos centrados em 425 e 450 nm, associados a estrutura vibrônica e um ombro em 480nm. Além disso, os autores revelam que o copolímero apresenta uma cauda de banda de emissão em cerca de 530 nm [14]. Na Figura 4 são exibidos os espectros de absorção e fotoluminescência dos copolímeros de PFN sintetizados neste trabalho.

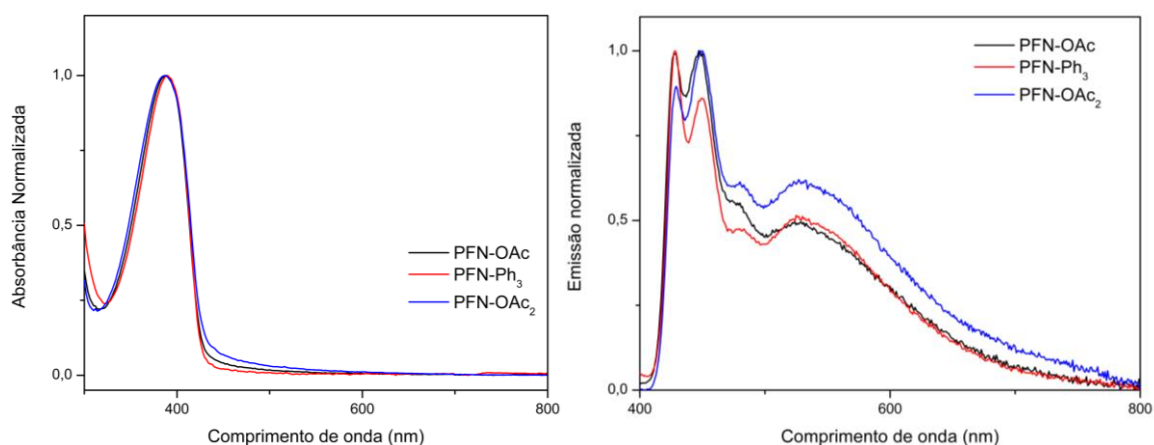


Figura 4: Curvas de absorção e emissão obtidas para os copolímeros de PFN.

As informações retiradas das curvas são registradas na Tabela 2, onde observa-se que os copolímeros sintetizados apresentaram absorbância máxima em torno de 390 nm. Tal comprimento de onda foi utilizado, portanto, para excitar as amostras e revelar a fotoluminescência dos copolímeros, resultando em emissões semelhantes entre eles, mesmo empregando dois sistemas catalíticos diferentes.

Tabela 2: Dados retirados dos Espectros de absorção e de emissão no UV-Vis dos copolímeros de PFN

Amostras	$\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ (nm)	PL ³⁹⁰ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$ (nm)	E_g^{opt} (eV)
PFN-OAc	388	428;477;478;528	425	2,92
PFN-Ph ₃	390	428;450;480;527	429	2,89
PFN-OAc ₂	386	428;448;479;528	426	2,91

Bandgap óptico estimado pela equação - $E_g^{\text{opt}} = 1242/\lambda_{\text{onset}}$

Tendo em vista que os dados entre as amostras foram semelhantes, os valores de *bandgap* ópticos (E_g^{opt}) calculados foram bem próximos também.

3.4. Propriedades eletroquímicas dos filmes dos copolímeros de PFN

Análise de voltametria cíclica dos copolímeros de PFN sintetizados foi utilizada para determinação dos níveis de energia. Os voltamogramas são apresentados na Figura 5. As informações do início da oxidação dos copolímeros foram obtidos através do aplicativo Tangente do programa de tratamento de dados Origin®.

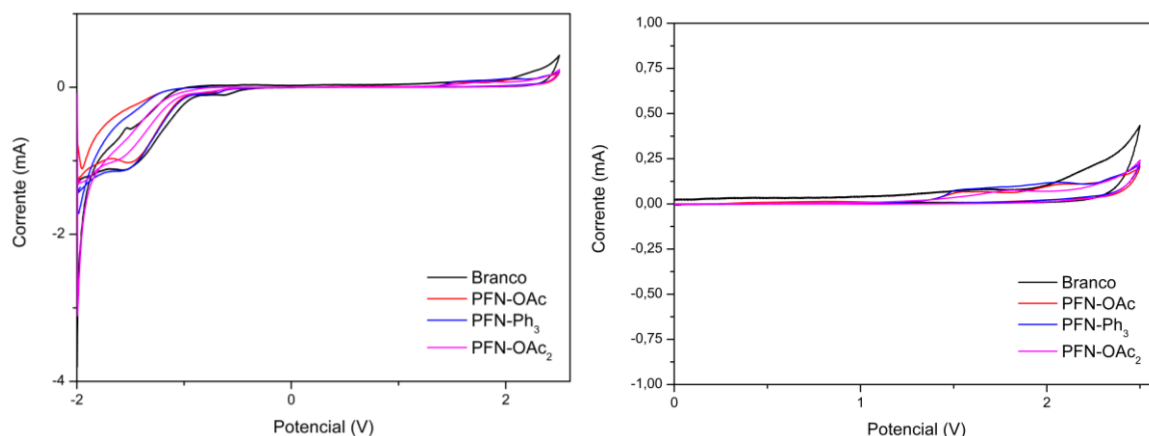


Figura 5: Voltamogramas dos filmes de PFNs. O gráfico da direita mostra uma ampliação da região anódica dos voltamogramas.

As informações retiradas dessa análise foram utilizadas nas equações 1 e 2, resultando nos valores apresentados na Tabela 3. Cheng e colaboradores (2017) reportam para o copolímero de PFN os orbitais de HOMO e LUMO de -5,6 eV e -2,1 eV, respectivamente [15], enquanto Liu e colaboradores relatam os níveis de energia de -6,67 eV e -3,86 eV [16].

$$E_{HOMO} = -(E_{onset,ox} - E_{1/2(ferrocene)} + 4.8)(eV) \quad \text{Equação 1}$$

$$E_{LUMO} = E_{HOMO} + E_g (eV) \quad \text{Equação 2}$$

Tabela 3: Dados eletroquímicos dos copolímeros de PFN.

Copolímeros	E_{onset} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
PFN-OAc	0,71	-5,00	-2,08
PFN-Ph ₃	1,14	-5,43	-2,54
PFN-OAc ₂	0,60	-4,89	-1,98

Os copolímeros aqui sintetizados revelaram níveis de energia de HOMO menores que os que reportados na literatura, enquanto, o copolímero PFN-OAc apresentou o menor nível de LUMO dentre as amostras. Desse modo, observa-se que os sistemas catalíticos empregados resultaram em propriedades foto-eletroquímicas diferenciadas e essas propriedades são interessantes para ajuste de níveis de energia em dispositivos eletrônicos.

3.5. Análise morfológica dos filmes de PFN

Na Figura 6 são exibidas imagens de AFM dos filmes de PFN. As informações de rugosidade extraídas das imagens são exibidas na Tabela 4.

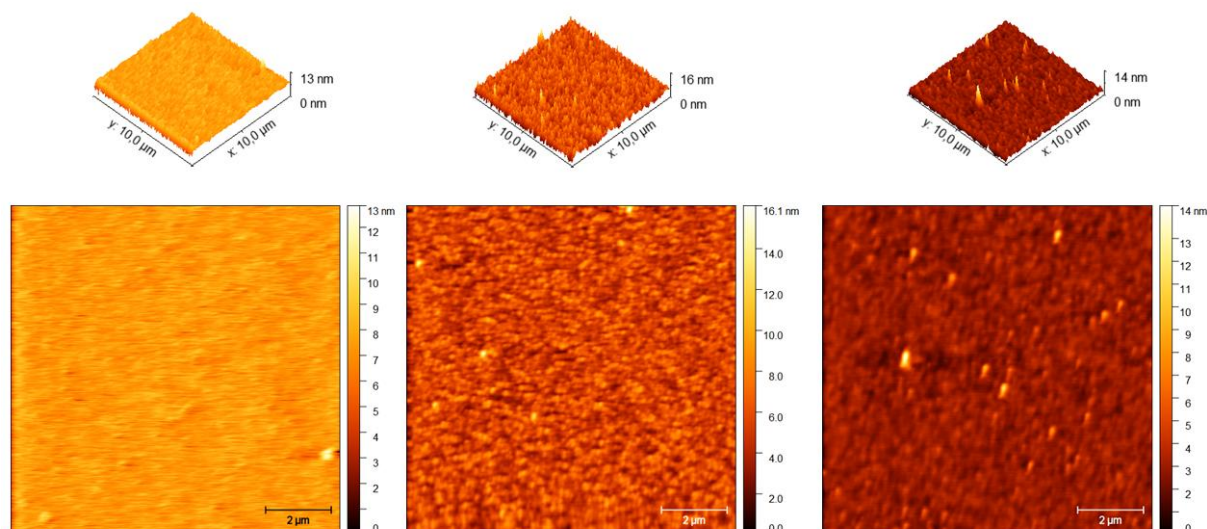


Figura 6: Imagens de AFM dos filmes de (esquerda) PFN-OAc, (meio) PFN-Ph₃ e (direita) PFN-OAc₂.

Dentre as amostras, o copolímero que apresentou maior uniformidade foi o copolímero de PFN-OAc, enquanto o copolímero PFN-OAc₂ exibiu regiões com grãos e de maiores dimensões. Contudo, a maior rugosidade superficial foi apresentada pelo PFN-Ph₃.

Tabela 4: Informações obtidas por meio das imagens de AFM.

Copolímeros	Ra (nm)	RMS (nm)
PFN-OAc	0,44	0,58
PFN-Ph ₃	0,97	1,22
PFN-OAc ₂	0,42	0,64

3.6 Caracterização de PeLEDs empregando o copolímero PFN-OAc

Na Figura 7 são apresentadas as curvas de densidade de corrente *versus* voltagem *versus* luminância (JxVxL) dos PeLEDs elaborados, sendo estes sem e com a presença de PFN-OAc na interface entre o PVK e a camada de perovskita.

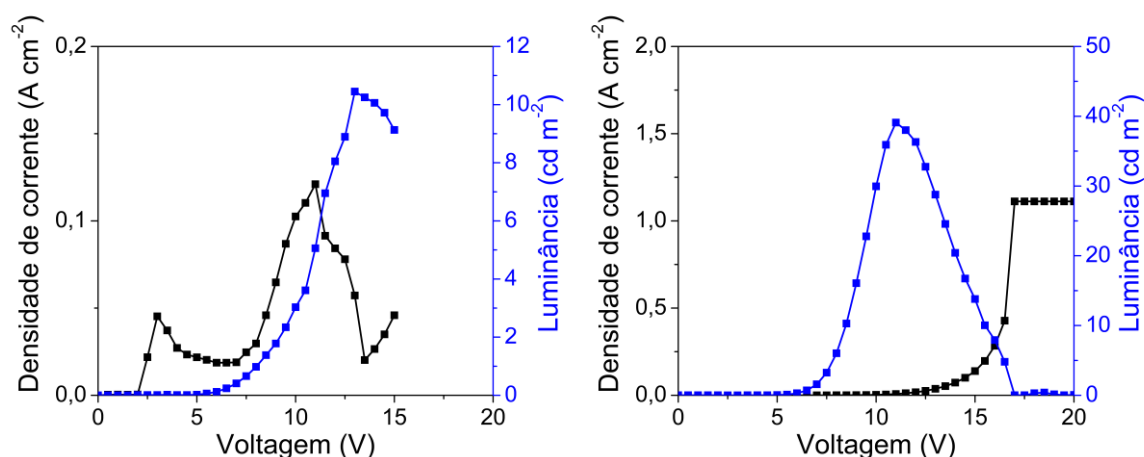


Figura 7: Curva JxVxL dos PeLEDs contendo CsPbBr₃: (esquerda) dispositivo sem PFN e (direita) dispositivo com PFN na interface entre PVK e CsPbBr₃.

Na Tabela 5 são reunidos os dados obtidos através da análise dos dispositivos, como a voltagem de acionamento (V_{on}), a luminância máxima ($L_{máx}$), a eficiência de corrente máxima (η_{curr}) e as coordenadas CIE no ponto de máxima luminância (Figura 9).

Tabela 5: Dados relativos à análise elétrica dos PeLEDs estudados.

Interface	V_{on} (V)	$L_{máx}$ (cd/m ²)	η_{curr} (mcd/A)	CIE (x,y)
PVK / CsPbBr ₃	5,5	10,45 (13,0V)	50,72 (13,5V)	(0,1031, 0,4675)
PVK / PFN-OAc/ CsPbBr ₃	5,5	39,03 (11,0V)	2042,59 (7,5V)	(0,1053, 0,4286)

Na Figura 8 é apresentado o diagrama de cromaticidade, onde é possível identificar a cor emitida pelos dispositivos elaborados com e sem o PFN-OAc.

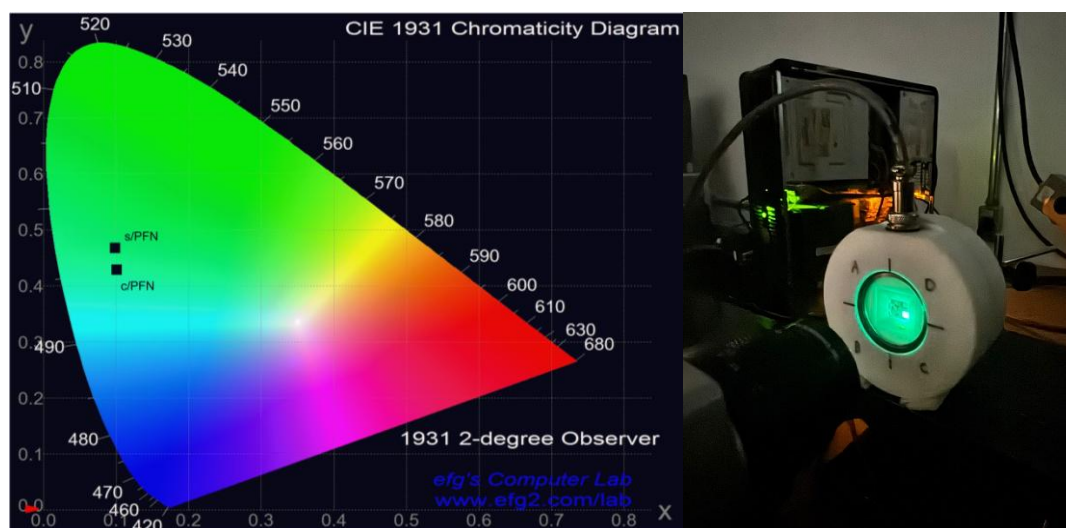


Figura 8: (esquerda) Diagrama de cromaticidade dos dispositivos de CsPbBr₃ elaborados sem e com a ação do PFN-OAc; (direita) fotografia do PeLED aceso.

4. Conclusão

Conforme observado todos os copolímeros sintetizados apresentam boa estabilidade térmica, formam filmes homogêneos e com baixa rugosidade. Com base no estudo preliminar do dispositivo emissor de luz de perovskita empregando um dos copolímeros de PFN, constatou-se a sua contribuição na melhoria da intensidade de emissão e eficiência de corrente do dispositivo elaborado.

Referências

- [1] A. Islam, S.H.U. Shah, Z. Haider, M. Imran, M. Li, Organic Hole-Transport Layers: An Innovative Approach for Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv. Opt. Mater.* 12 (2024). <https://doi.org/10.1002/adom.202303304>.
- [2] Y. Yang, X. Peng, C. Qin, Y. Lian, J. Gao, X. Yang, Accelerating Energy Funnel and Charge Transport of Quasi-2D Perovskites for Efficient Sky Blue- and White-Light-Emitting Devices, *ACS Photonics*. 9 (2022) 163–172. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.1c01322>.
- [3] Y. Zou, M. Ban, Y. Yang, S. Bai, C. Wu, Y. Han, T. Wu, Y. Tan, Q. Huang, X. Gao, T. Song, Q. Zhang, B. Sun, Boosting Perovskite Light-Emitting Diode Performance via Tailoring Interfacial Contact, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 24320–24326. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b07438>.
- [4] W. Feng, Y. Zhao, K. Lin, J. Lu, Y. Liang, K. Liu, L. Xie, C. Tian, T. Lyu, Z. Wei, Polymer-Assisted Crystal Growth Regulation and Defect Passivation for Efficient Perovskite Light-Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater.* 32 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1002/adfm.202203371>.
- [5] S. Mukherjee, A. Panigrahi, S. Nayak, A. Perumal, Efficient Perovskite Light Emitting Diodes Enabled by Mixed Ruddlesden-Popper (RP) Perovskite-Perovskite Planar Heterojunction between Hole Transport and Emission Layers, *ACS Appl. Electron. Mater.* 6 (2024) 8104–8115. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c01442>.
- [6] S. Liu, C. Zhong, S. Dong, J. Zhang, X. Huang, C. Zhou, J. Lu, L. Ying, L. Wang, F. Huang, Y. Cao, Novel aminoalkyl-functionalized blue-, green- and red-emitting polyfluorenes, *Org. Electron.* 15 (2014) 850–857. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.01.016>.
- [7] L.A. Lozano-Hernández, J.L. Maldonado, O. Hernández-Cruz, J. Nicasio-Collazo, M. Rodríguez, O. Barbosa-García, G. Ramos-Ortiz, M.G. Zolotukhin, U. Scherf, Structurally simple OLEDs based on a new fluorinated poly(oxindolylidenearylene), *Dye. Pigment.* 173 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107989>.
- [8] K.W. Tsai, Y.C. Wu, T.H. Jen, S.A. Chen, Electric-Field-Induced Excimer Formation at the Interface of Deep-Blue Emission Poly(9,9-dioctyl-2,7-fluorene) with Polyelectrolyte or Its Precursor as Electron-Injection Layer in Polymer Light-Emitting Diode and Its Prevention for Stable Emission and Hg, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 26422–26433. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b03378>.
- [9] K.Y. Ryu, S. Shafian, J. Shin, Y.J. Lee, M. Lee, K. Kim, Linear polyurethane ionenes for stable interlayer of organic photovoltaics, *J. Power Sources*. 542 (2022) 231772. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231772>.
- [10] S. Stolz, M. Petzoldt, S. Dück, M. Sendner, U.H.F. Bunz, U. Lemmer, M. Hamburger, G. Hernandez-Sosa, High-Performance Electron Injection Layers with a Wide Processing Window from an Amidoamine-Functionalized Polyfluorene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 12959–12967. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03557>.
- [11] Y. Wu, Y. Liu, T. Emrick, T.P. Russell, Polymer design to promote low work function surfaces in organic electronics, *Prog. Polym. Sci.* 103 (2020) 101222. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101222>.
- [12] C. Feng, X. Wang, Z. He, Y. Cao, Formation Mechanism of PFN Dipole Interlayer in Organic Solar Cells, *Sol. RRL*. 5 (2021). <https://doi.org/10.1002/solr.202000753>.
- [13] L.P.T. Nirmani, F.F. Pary, T.L. Nelson, Mechanochemical Suzuki polymerization for the synthesis of

- polyfluorenes, *Green Chem. Lett. Rev.* 15 (2022) 863–868.
<https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2107406>.
- [14] L. Ma, N. Wu, Y. Liu, X. Ran, D. Xiao, Self-electrochemiluminescence of poly[9,9-bis(3'-(N,N-dimethyl amino)propyl)-2,7-fluorene]-alt- 2,7-(9,9- dioctylfluorene)] and resonance energy transfer to aluminum tris(8-quinolinolate), *Electrochim. Acta.* 297 (2019) 826–832.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.046>.
- [15] X. Cheng, J. Long, R. Wu, L. Huang, L. Tan, L. Chen, Y. Chen, Fluorinated Reduced Graphene Oxide as an Efficient Hole-Transport Layer for Efficient and Stable Polymer Solar Cells, *ACS Omega.* 2 (2017) 2010–2016. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00408>.
- [16] H. Liu, L. Hu, F. Wu, L. Chen, Y. Chen, Polyfluorene Electrolytes Interfacial Layer for Efficient Polymer Solar Cells: Controllably Interfacial Dipoles by Regulation of Polar Groups, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 9821–9828. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00637>.