

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
ERALCI MOREIRA TERÉZIO

CORRELAÇÃO ENTRE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E A POLARIZAÇÃO DA LUZ
ABSORVIDA OU EMITIDA EM POLÍMEROS LUMINESCENTES

UBERLÂNDIA
2013

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

- T334c
2013 Terézio, Eralci Moreira, 1985-
Correlação entre transferência de energia e a polarização da luz
absorvida ou emitida em polímeros luminescentes / Eralci Moreira
Terézio. - 2013.
128 f. : il.
- Orientador: Alexandre Marletta.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Progra-
ma de Pós-Graduação em Física.
Inclui bibliografia.
1. Física - Teses. 2. Energia - Transferência - Teses. 3. Polariza-
ção (Luz) - Teses. 4. Polímeros conjugados - Teses. 5. Semiconduto-
res orgânicos - Teses. I. Marletta, Alexandre. II. Universidade Federal
de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

ERALCI MOREIRA TERÉZIO

**CORRELAÇÃO ENTRE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E A POLARIZAÇÃO DA LUZ
ABSORVIDA OU EMITIDA EM POLÍMEROS LUMINESCENTES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Marletta

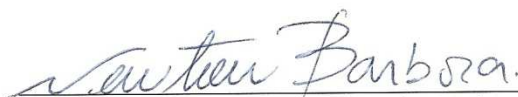
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
Linha de Pesquisa: Sistemas Complexos

UBERLÂNDIA
2013

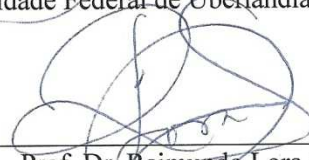
BANCA EXAMINADORA



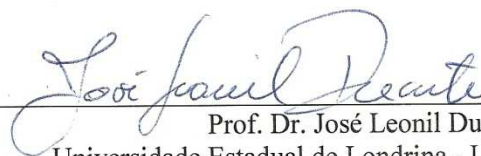
Prof. Dr. Alexandre Marletta
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Universidade Federal de Uberlândia – UFU



Prof. Dr. José Leonil Duarte
Universidade Estadual de Londrina - UEL



Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Uberlândia, 08 de Março de 2013.

Dedico este trabalho à memória de meu
amado avô Henrique Ruths Therézio.

Estendo esta dedicatória a meus pais
(*Eralda e Cid*) e as mulheres da minha vida
(*Carina e Giovana*).

AGRADECIMENTOS

Como fruto de família, aprendi a agradecer, em tudo, primeiramente à Deus. Sem Ele em minha vida nada seria possível.

Agradeço, incondicionalmente a meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Marletta que acreditou em meu potencial e desde que cheguei à Uberlândia tem me ensinado e ajudado muito. Neste tempo, posso dizer que fiz uma grande amizade.

Ao Prof. Dr. Newton Martins Barbosa Neto, pelas discussões científicas no começo deste trabalho e pela grande ajuda concedida nos momentos de "vacas magras".

À Prof. Dra. Raigna, pelas inúmeras contribuições neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Otávio Bottecchia do Instituto de Química da UFU, pela importante contribuição na síntese eletroquímica.

Ao Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), o qual me deu condições para que este trabalho fosse realizado.

Ao Instituto de Física da UFU (InFis-UFU), que cedeu seu espaço físico para realização deste trabalho.

À coordenação de Pós-Graduação em Física, em especial a secretária Maria Lúcia, que sempre se dispôs a ajudar com o processos burocráticos. Sem seu trabalho com certeza eu teria grandes problemas na realização deste.

Ao grupo de Polímero Bernard Gross do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo pelas inúmeras contribuições. Em especial, à pessoa do Prof. Dr. Osvaldo Novaes de Oliveira Júnior (Chu), por contribuir com o seus conhecimentos para a realização deste trabalho.

Ao Roberto Shyguero (Siri) pela sua amizade. Quando cheguei à Uberlândia me ajudou a "rodar" pela cidade em busca de um lugar pra morar. E, foi de grande ajuda em um período de "vacas magras".

Ao grande amigo, Hugo Santos Silva (Zezinho&Luizinho), pelas inúmeras discussões científicas e pelas grandes ajudas nas mudanças residenciais e nas revisões no inglês dos artigos.

Ao Gustavo Dalkiranis, pela amizade e parceria de laboratório, principalmente quando era preciso "rodar" o goniômetro (o mais rápido do cerrado).

As amigas que se formaram: Silésia (Feia), Sandra e Márcia (ainda aprendo a cantar aquela sua música). Foi muito bom ter trabalhado com vocês nesses quatro anos.

Ao Dr. Mauricio Foschine, pela amizade, pelas contribuições em eletroquímica e disposição em ajudar com "alguns" detalhes experimentais no laboratório.

Ao Dr. Paulo Alliprandini Filho (Paulão), por suas longas histórias que, às vezes nos fazem exercitar a paciência, mas que nunca negou ajuda quando solicitado. Obrigado por sua disposição e por ajudar com seus conhecimentos em elipsometria.

Aos amigos que se formaram no GEM: Fernando, Gilberto, Valdinei, Renato, Rodolfo (Kaká), Isabel, Marcela 1, Marcela 2, Estácio, Prof. Tozoni (Zé), Prof. Erick, Marcelo, Daiane. Com vocês joguei muita conversa fora. Valeu a *Pena*.

As amigadas que se formaram durante as disciplinas: Willian, Ernesto, Gisele, Paulo Alex, Guilherme e Carlos Eduardo.

Aos meus pais, que incondicionalmente, me ajudaram em tudo, mesmo sem saber ao certo o que um Físico faz (ou pretende). A minha mãe pelo amor, carinho e serenidade. E ao meu pai, meu grande exemplo de homem e persistência, pelos conselhos (inúmeros), amor e carinho. Amo vocês.

As minhas queridas irmãs Eral e Lene. Orgulho-me de vocês.

A minha querida esposa, Helen Carina (ou simplesmente "Cá"), que me deu o presente mais bonito na vida: Uma Família! E, pela coragem de deixar a nossa terra (Paraná), a família e alguns de seus sonhos e ajudar (acreditar) um pobre louco a construir um futuro. TE AMO!

A minha filha Giovana, que não sei bem ao certo o porque (nem sei se mereço), mas sempre me recebe com alegria, carinho e amor. Te amo muito minha pequena.

E, por fim, gostaria de agradecer a FAPEMIG que financiou a minha bolsa de estudo durante estes quatro anos.

*"Dar exemplo não é a principal maneira de influir
sobre os demais; é a única."
(Albert Einstein)*

TERÉZIO, Eralci Moreira. **Correlação entre transferência de energia e a polarização da luz absorvida ou emitida em polímeros luminescentes**. 128. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a transferência de energia em diferentes sistemas poliméricos luminescentes correlacionando-os com a polarização da luz emitida ou absorvida. A correlação entre a polarização da luz analisada e os efeitos da transferência de energia foram investigadas com o auxílio da técnica de Elipsometria de Emissão, que é baseada na determinação dos parâmetros de Stokes. Analisando a polarização da luz emitida por um filme camada por camada de poli(*p*-fenilenovinileno)-dodecilbenzenosulfônico (PPV/DBS), observou-se que os filmes menos espessos apresentam maior polarização na emissão, apresentando maior ordenamento molecular. Com o auxílio de dados de microscopia de força atômica (AFM) foi observado um crescimento nanoestruturado da superfície do filme polimérico. Variando controladamente a espessura dos filmes de PPV/DBS, com o auxílio das técnicas de AFM e fotoluminescência de excitação (PLE), foi possível determinar uma região de interface, denominada polímero/substrato, onde há forte influência do substrato sobre o polímero. Através dos espectros de PLE para os filmes de menor espessura foi possível observar que as transições são do tipo Frank-Condon, isto é, para esses filmes a transferência de energia via mecanismo Förster entre os segmentos conjugados deve ser menor como consequência da menor ativação térmica dos estados eletrônicos vibracionais. Dessa forma, foi possível determinar pela primeira vez a espessura da região de interface substrato/polímero (~40-50nm). Outro sistema estudado foi o polímero Poli(3-octiltiofeno) (P3OT). Os filmes de P3OT foram crescidos pela técnica eletroquímica de cronocoulometria variando o dopante. A dopagem de um íon no filme polimérico favorece a emissão polarizada quando excitado com uma luz linearmente polarizada. Em princípio, filmes crescidos por eletroquímica são isotrópicos; no entanto, devido a dopagem esses filmes podem apresentar até ~30% de polarização na emissão. Este fato, que aparentemente é dúvida, é explicado em termos da transferência de energia, onde o dopante funciona como uma barreira para os portadores excitados. Além disso, comprovamos que a melhor condição de síntese ocorre para concentração de 0,1 M do eletrólito de suporte na solução eletrolítica. Finalmente, foi estudado uma estrutura do tipo doador-aceitador (DA), o poli [9,9' - octil - 2,7 - fluorenoilenovinileno - alt - 4',7' - (di - 2,5 - tienil) -2',1',3' benzotiadiazol] (LaPPS37) onde os processos de transferência de energia são de fundamental importância para entender os mecanismos inter- e intramolecular dessas novas estruturas. Foi observado que os portadores fotoexcitados formam éxcitons nas espécies doadoras e transferem sua energia para os aceptadores em direções aleatórias, onde, a transferência do doador pode chegar à 81% do total de emissão. Assim, pela primeira vez, foi proposto um modelo fotofísico quantitativo dos processos de transferência de energia para estruturas DA. As informações discutidas neste trabalho devem ser consideradas no desenvolvimento de novos dispositivos, principalmente devido aos estudos da transferência de energia e sua correlação com a polarização da luz emitida, determinado por um único experimento, elipsometria de emissão, na determinação dos observáveis (ou parâmetros) de Stokes.

Palavras chave: transferência de energia, polarização da luz, polímeros conjugados, semicondutores orgânicos, interface, estruturas DA.

TERÉZIO, Eralci Moreira. **Correlation between energy transfer and absorbed or emitted light polarization in luminescent polymers.** 128. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

ABSTRACT

In present work we correlated the energy transfer and the light polarization of emission or absorption of luminescent polymers. The correlation between the analyzed light polarization and energy transfer effects were supported by emission ellipsometry technique and Stokes' theory to electromagnetic waves. Studying the emission of Layer-by-Layer Poly(p-phenylene vinylene)- dodecylbenzene sulfonic (PPV/DBS) films, we observed that thinner films have higher emission polarization degree with higher order. The Atomic Force Microscopy (AFM) analysis corroborate the behavior data showing the surface nanostructure. Controlling the film thickness and the results of Photoluminescence Excitation (PLE) and AFM experiments, it was possible to determine the thickness of interface polymer/substrate. Moreover, comparing the absorbance and PLE spectra we founded that the thinner films presented vertical Frank-Condon transitions. In the last case, the energy transfer probability via Förster processes decrease substantially due to the reduction of the active electronic-vibrational states. Thus, it was observed, first time, that the substrate/polymer interface region is ~40-50nm thick. Another system studied were the polymer poly(3-octylthiophene) (P3OT). P3OT films were grown by chronocoulometry technique varying the dopant. The doping ion in a polymeric film favors polarized emission, when it was excited with linearly polarized light. In principle, films grown by electrochemistry are isotropic, however, due to the doping molecules the P3OT films provide up to ~30% of emission polarization. This fact apparently dubious is explained in terms of energy transfer, where the dopant acts as a barrier for excited carriers migration. As a result, we found that the best synthesis condition occurs at 0.1 M of supporting electrolyte concentration in the electrolytic solution; which it is in concordance of the literature. Finally, we studied the structure Acceptor-Donor (AD), poly[9,9' - octyl - 2,7 - fluorenylenevinylene - alt - 4',7' - (di - 2,5 - thienyl) - 2',1',3' benzothiadiazole] (LaPPS37), where energy transfer processes are fundamental important to understand the inter-and intramolecular mechanisms. It was observed that the photo-excited carriers form excitons in donor species and transfer energy to the acceptors in random directions. The percentage was evaluated the minimal of 81%. For the first time, we propose a quantify photophysical model to explain the energy transfer processes for AD structures. The information discussed in present work should be considered to develop new devices mainly due to energy transfer studies and their correlation with the polarization of the emitted light, determined by a single experiment, ellipsometry emission and the Stokes observable (or parameters).

Keywords: energy transfer, light polarization, conjugated polymers, organic semiconductors, interface, DA structures.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<i>Figura 2.1.1.</i>	<i>Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2.1.2.</i>	<i>Representação dos orbitais híbridos sp^2 no plano e o orbital p_z no eixo do vértice de um átomo de carbono</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.1.3.</i>	<i>Ilustração da estrutura do grafite: (a) sem interação dos orbitais $2p_z$ e (b) considerando a interação entre os orbitais $2p_z$ adjacentes.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.1.4.</i>	<i>Esquema representativo do modelo de bandas para um semicondutor.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.1.5.</i>	<i>Ilustração do surgimento da região de energia proibida entre a sub-banda π e a sub-banda π^* no politiofeno.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 2.1.6.</i>	<i>Ilustração para o modelo físico. (a) Representação conformacional da quebra de conjugação de uma cadeia polimérica envolvendo segmentos conjugados e não conjugados; n_i representa o i-ésimo segmento conjugado. (b) Diagrama de bandas dos poços quânticos quase-unidimensionais onde as linhas pontilhadas representam os estados localizados π e π^*</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2.2.1.</i>	<i>Diagrama de Perrin-Jablonski e a ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência, onde CI representa conversão interna e CIS representa cruzamento intersistema.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2.2.2.</i>	<i>(a) Diagrama esquemático da transferência de Energia ressonante do tipo Förster. (b) Diagrama esquemático da interação coulombiana na transferência do tipo Förster.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2.2.3.</i>	<i>Representação da transferência de energia Föster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2.2.4.</i>	<i>Diagrama esquemático da interação coulombiana na transferência do tipo Dexter e Förster.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2.2.5.</i>	<i>Diagrama de energia potencial esquematizada em função de Q (configuração molecular de uma molécula diatômica), mostrando a transição vertical na absorção 0-2.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2.2.7.</i>	<i>Sequência de processos da fotoluminescência nos polímero conjugados. ..</i>	<i>42</i>
<i>Figura 2.3.1.</i>	<i>Esquema de propagação de uma onda eletromagnética e a medida dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa quarto de onda $\lambda/4$ que é rodada por um ângulo θ e um polarizador P_L linear (horizontal)</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3.1.1.</i>	<i>Estrutura química do PPV.</i>	<i>47</i>

Figura 3.1.2.	Estrutura química: (a) dos P3ATs, onde R representa a cadeia alquílica, dado por C_nH_{2n+1} , e (b) do PT 48
Figura 3.1.3.	(a) Forma estrutural do monômero 3-OT. (b) Forma estrutural da cadeia polimérica do P3OT, representada por um mero que se repete ao longo da cadeia 48
Figura 3.1.4.	Estrutura química do LaPPS37 49
Figura 3.2.1.	Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura. (i) Rota convencional de tratamento térmico para a obtenção do PPV, (ii) adição do DBS ao PTHT, (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotiofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas $\sim 110^\circ\text{C}$ em tempos menores, ~ 30 min..... 51
Figura 3.2.2	Esquema da formação dos filmes LbL. No final do ciclo tem-se a formação de uma bicamada com espessura controlada a partir do tempo de imersão nas soluções 52
Figura 3.2.3.	(a) Instrumentação utilizada na eletroquímica: 1) cela eletrolítica, 2) potenciostato e 3) computador para a aquisição e controle dos dados. (b) A cela eletrolítica que é composta por: 1) eletrodo de trabalho, neste caso um substrato de FTO, 2) eletrodo de referência, composta por Ag/AgCl/Solução eletrolítica e 3) eletrodo auxiliar, que é um eletrodo de platina 53
Figura 3.2.4.	(a) Estrutura benzênica e (b) estrutura quinônica do P3OT. 54
Figura 3.2.5.	Esquema das prováveis estruturas do P3OT na forma dopada com ClO_4^- ; a dopagem é análoga para o ânion BF_4^- . Formação de (a) radical cátion e de (b) dicátion com a dopagem através da interação do ânion (também chamado de contra-íon) com o átomo de carbono. Formação de (c) radical cátion e de (d) di-cátion com a dopagem através da interação do ânion com o átomo de enxofre. Nas Figs. (c) e (d) R representa a cadeia alquílica 55
Figura 3.2.6.	Curva de $Q(\text{mC})$ versus $t^{1/2}(\text{s}^{1/2})$ (resposta eletroquímica) para os filmes de P3OT sintetizados por CC. 57
Figura 3.2.6.	Rota esquemática para a síntese do LaPPS37..... 58
Figura 3.3.1.	Esquema resumido do aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia do GEM/InFis/UFU para a obtenção dos espectros de PL, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas, B é um divisor de feixe e E é um espelho de alumínio..... 60
Figura 3.3.2.	Esquema resumido do aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia do GEM para a obtenção da Elipsometria de emissão, onde P é o polarizador fixo, C é a placa retardadora quarto de onda, L_1 e L_2 são lentes biconvexas, B é um divisor de feixe e E é um espelho de alumínio. ... 61
Figura 4.1.1.	Espectros de absorção polarizados dos filmes de PPV/DBS, convertidos a (a) 110°C e (b) a 230°C em função do número de camadas. $A_{//}$ é a

	<i>absorção na direção paralela e A_{\perp} é a absorção na direção perpendicular a direção de mergulho (dipping) do filme.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 4.1.2.</i>	<i>Medidas de elipsometria de emissão à temperatura ambiente, para as amostras (a) L50 e (b) H50, detectadas a 516 nm. Os comprimentos de onda de prova na elipsometria de emissão estão indicados nos espectros de PL para os filmes (c) L50 e (d) H50 à temperatura ambiente.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 4.1.3.</i>	<i>Imagens de AFM para os filmes LbL de PPV/DBS.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 4.1.4.</i>	<i>Histograma para a distribuição de altura dos filmes LbL de PPV/DBS convertidos a (a) 110 °C e (b) 230 °C. As linhas contínuas representam as curvas Gaussianas ajustadas.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4.1.5.</i>	<i>Imagens de auto-correlação dos filmes poliméricos LbL. As regiões claras indicam os picos mais correlacionados.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4.1.6.</i>	<i>Diferença de auto-correlação para os filmes de LbL PPV/DBS convertidos termicamente à (a) 110 °C e (b) 230 °C.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4.2.1.</i>	<i>Representação esquemática dos efeitos da interface em filmes LbL PPV/DBS.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 4.2.2.</i>	<i>Espectros de absorção para os filmes LbL PPV/DBS tratados termicamente (a) à 230 °C e (b) à 110 °C. Em destaque a intensidade de absorção a 450 nm como função do número de bicamadas (NC).</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4.2.3.</i>	<i>Fotoluminescência normalizada (NPL) a 300 K para todos os filmes LbL PPV/DBS.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4.2.4.</i>	<i>Intensidade integrada de PL (IPL) para os filmes de PPV/DBS termicamente convertidos à (a) 230 °C e à (b) 110 °C. As linhas sólidas representam o ajuste com a equação 4.2.4.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4.2.5.</i>	<i>Espectros de PLE normalizados pelo número de bicamadas para os PPV/DBS termicamente convertidos à (a) 230 °C e à (b) 110 °C.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4.2.6.</i>	<i>Modelo do interferômetro de Fabry-Perot para propagação da luz através dos filmes LbL PPV/DBS.</i>	<i>86</i>
<i>Figura 4.3.1.</i>	<i>Espectro de absorção UV-Vis para os filmes de P3OT sintetizados com LiClO₄ como eletrólito de suporte.</i>	<i>90</i>
<i>Figura 4.3.2.</i>	<i>Espectro de FT-IR para os filmes de P3OT sintetizados com (a) (C₂H₅)₄NBF₄ e (b) LiClO₄ como eletrólitos de suporte.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 4.3.3.</i>	<i>Espectros de PL para os filmes de P3OT sintetizados com (a) (C₂H₅)₄NBF₄ e (b) LiClO₄ como eletrólito de suporte.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 4.3.4.</i>	<i>Intensidade máxima de PL nos filmes de P3OT em função da concentração de eletrólito de suporte na solução eletrolítica (as linhas são guias para os olhos).....</i>	<i>94</i>

<i>Figura 4.3.5.</i>	<i>Medidas de elipsometria, a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), para as amostras (a) BF100 e (b) Li100 detectadas no máximo de intensidade de PL em 575nm e 545nm, respectivamente, com excitação linearmente polarizada.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 4.3.6.</i>	<i>Grau de polarização em função da concentração de eletrólito de suporte na solução eletrolítica.</i>	<i>98</i>
<i>Figura 4.3.6.</i>	<i>Absorção polarizada para a amostra Li100.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 4.4.1.</i>	<i>Espectros de absorção e emissão para um filme cast de LaPPS37 à temperatura ambiente (290 K) no intervalo espectral do UV-Vis. Sendo o comprimento de onda de excitação, λ_{ex} da PL em 405 nm (preto) e 514 nm (cinza).</i>	<i>103</i>
<i>Figura 4.4.2.</i>	<i>Espectros de PL normalizada em função da temperatura (30 - 290 K) analisados nas direções paralela (Par.) e perpendiculares (Per.). A excitação foi realizada (a) à 405 nm e (b) à 514 nm, a direção paralela e perpendicular da excitação linearmente polarizada foram arbitrárias usando um referencial do laboratório.</i>	<i>104</i>
<i>Figura 4.4.3.</i>	<i>Intensidade de PL em função da temperatura do filme (30-290 K), analisados nas direções paralela e perpendicular e excitados em 405 nm e 514 nm.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 4.4.4.</i>	<i>Curva de EE do LaPPS37 à temperatura ambiente (a) excitado à 405 nm e detectado à 525 nm e (b) excitado à 514 nm e detectado à 670 nm, para polarização da excitação na direção paralela.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 4.4.5.</i>	<i>Espectro de PL do LaPPS37 à temperatura ambiente, foto-excitado em 405 nm com luz circularmente polarizada.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 4.4.6.</i>	<i>Espectro de PL do LaPPS37 à temperatura ambiente foto-excitado em 514 nm com luz circularmente polarizada.</i>	<i>111</i>
<i>Figura AI.1.</i>	<i>Espectros de fotoluminescência polarizada, a temperatura ambiente, das amostras (a) H50 e (b) L50 e a curva da anisotropia de cada amostra.</i>	<i>124</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.2.1.</i>	<i>Os vários tipos de luminescência.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 3.2.1.</i>	<i>Rótulos para os filmes de LbL PPV/DBS.....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela 3.2.2.</i>	<i>Nomenclatura para as amostras de P3OT.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 4.1.1.</i>	<i>Razão dicróica para os filmes de PPV/DBS.</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 4.1.2.</i>	<i>Parâmetros de Stokes, grau de polarização e parâmetro de anisotropia dos filmes LbL de PPV/DBS.</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 4.1.3.</i>	<i>Rugosidade quadrática média (σ_{RMS}) e espessura dos filmes LbL PPV/DBS.</i>	<i>71</i>
<i>Tabela 4.1.4.</i>	<i>Parâmetros utilizados nos ajustes das distribuições de alturas na Fig. 4.1.4 para os filmes LbL de PPV/DBS. Onde A é a área, ω é a largura e hc é o centro da distribuição da Gaussiana.</i>	<i>72</i>
<i>Tabela 4.1. 5.</i>	<i>Comprimento de correlação lateral para todas as amostras LbL PPV/DBS.</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 4.2.1.</i>	<i>Valores obtidos para a razão das intensidades de absorção ($A(420nm)/A(350nm)$) e para o centro de massa espectral (eq. 4.2.1).....</i>	<i>79</i>
<i>Tabela 4.2.2.</i>	<i>Parâmetros Huang-Rhys ($S \sim I_1/I_0$) para os filmes LbL PPV/DBS em função do número de bicamadas. I_0 e I_1 são as intensidades (Fig. 4.2.3) da banda puramente eletrônica (~ 510 nm) da primeira banda vibracional (~ 550 nm), respectivamente.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 4.2.3.</i>	<i>Parâmetros de ajuste para a dependência da temperatura nos espectros de PL. Onde E_a é a energia de ativação de migração, τ_0 é o tempo total de relaxação relacionado com todos os processos independentes da temperaturas e τ_{act} está relacionado com os defeitos (trap) nos processos de migração dos portadores.</i>	<i>84</i>
<i>Tabela 4.3.1.</i>	<i>Razão entre as intensidades das bandas do FT-IR, obtidas a partir da figura 4.3.2.....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 4.3.2.</i>	<i>Parâmetros de Stokes e grau de polarização para os filmes de P3OT. Obtidas a partir das curvas de EE, conforme mostrado na figura 4.3.5. Onde λ_D representa o comprimento de onda de detecção da EE, P o grau de polarização total da luz emitida (eq. 2.3.5), S_0, S_1, S_2 e S_3 são os parâmetros de Stokes obtidos pela equação 2.3.2 e 2.3.4.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela AI.1.</i>	<i>Anisotropia média dos filmes automontados de PPV+DBS.</i>	<i>123</i>

Lista de Abreviaturas e Siglas

3-OT	3-octiltiofeno
A	Aceitador
AFM	Microscopia de Força Atômica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CC	Cronocoulometria
CI	Conversão interna
CIS	Cruzamento intersistema
D	Doador
DA	Doador-Aceitador
DBS	Dodecilbenzenosulfônico
DF/Uel	Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina
DQ/UFPR	Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná
EE	Elipsometria de Emissão
E _g	Energia de gap
ES	Eletrólito de Suporte
FAPEMIG	Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FT-IR	Infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
FTO	Óxido de Estanho dopado com Flúor (<i>Fluor Tin Oxide</i>)
GEM	Grupo de Espectroscopia de Materiais
HOMO	Orbital de mais alta energia ocupado (<i>Highest Occuped Molecular Orbital</i>)
InFis/UFU	Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia
IPL	Intensidade de fotoluminescência integrada
ITO	Óxido de estanho dopado com Índio (<i>Indium Tin Oxide</i>)
LaPPS37	poli [9,9' – octil - 2,7 – fluorenoilenovinileno – alt - 4',7' - (di - 2,5 - tienil) - 2',1',3' benzotiadiazol]
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
λ_{CME}	Comprimento de onda de excitação
λ_D	Comprimento de onda de detecção
$\lambda_{ex.}$	Comprimento de onda de excitação
LUMO	Orbital de menor energia desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)

MEH-PPV	Poli[2-metóxi,5-(2-etil-hexiloxi)-p-fenileno vinileno]
NPL	Intensidade de fotoluminescência normalizada (pela área)
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
P3DCT	Poli(3-docosiltiofeno)
P3MT	Poli(3-metiltiofeno)
P3OT	Poli(3-octiltiofeno)
PAni	Polianilina
PEDOT:PSS	poli-(3,4-etilenodioxítiofeno):poli-(estirenosulfonado)
PL	Fotoluminescência
PLE	Fotoluminescência de Excitação
PLED	Diodo polimérico emissor de luz (<i>polymer light emitting diode</i>)
POMA	Poli-o-metoxianilina
PPV	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)
PPV/DBS	Poli(<i>p</i> -fenilenovinileno)-dodecilbenzenosulfônico
PT	Polítiofeno
PTHT	Poli(cloreto de xilideno tetraidrotiofeno)
S_0, S_1, S_2, S_3	Parâmetros de Stokes
T_C	Temperatura de conversão
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

Índice

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
Lista de Tabelas	14
Lista de Abreviaturas e Siglas	15
1 - Introdução	19
2 - Fundamentação Teórica	24
2.1. Polímeros conjugados	24
2.1.1. Moléculas Conjugadas ou Sistemas π -conjugados	25
2.1.2. Estrutura Eletrônica dos Polímeros Conjugados	27
2.1.3. Modelo Físico	30
2.2. Propriedades fotofísicas de polímeros conjugados	31
2.2.1. Transferência de Energia em Polímeros Conjugados	31
2.2.2. Absorção	39
2.2.3. Emissão	40
2.3. Elipsometria de emissão	43
3 - Materiais e Métodos	46
3.1. Materiais	46
3.1.1. PPV	46
3.1.2. P3AT	47
3.1.3. LaPPS 37	49
3.2. Síntese	50
3.2.1. Síntese do PPV/DBS	50
3.2.2. Síntese Eletroquímica do P3OT	52
3.2.3. Os filmes de LaPPS 37	57
3.3. Métodos	59
3.3.1. Absorção e Absorção Polarizada	59
3.3.2. Fotoluminescência	60
3.3.3. Fotoluminescência de Excitação	61
3.3.4. A Elipsometria de Emissão	61
3.3.4. FT-IR	62
3.3.5. AFM - Uma análise estatística	62
4 - Resultados e Discussões	64
4.1. O PPV	64
4.1.1. Absorção	65
4.1.2. Elipsometria de emissão	67
4.1.3. AFM	70
4.1.5. Conclusão	75
4.2. Efeitos de interface substrato/semicondutor nos filmes LbL PPV/DBS	75
4.2.1. Absorção	77
4.2.2. Fotoluminescência	80
4.2.3. Fotoluminescência em função da Temperatura	81
4.2.4. Fotoluminescência de excitação	84
4.2.5. Modelo de Fabry-Pérot	85

4.2.6. Conclusão	88
4.3. O P3OT	88
4.3.1. Absorção	89
4.3.2. FT-IR	90
4.3.3. Fotoluminescência	93
4.3.4. Elipsometria de emissão	95
4.3.5. Absorção polarizada e Elipsometria com excitação não polarizada	99
4.3.6. Conclusão	101
4.4. LaPPS 37	101
4.4.1. Absorção e Fotoluminescência	102
4.4.2. Fotoluminescência em função da Temperatura	103
4.4.3. Elipsometria de emissão	106
4.4.4. Conclusão	112
5 - Considerações Finais	113
6 - Referências Bibliográficas	115
7 - Anexo I - PL polarizada	123
8 - Anexo II - Publicações	125

1 - Introdução

Os Polímeros Semicondutores têm sido objeto de intensos estudos nas últimas três décadas devido às suas propriedades ópticas e optoeletrônicas, além de apresentarem boas características mecânicas de flexibilidade e maleabilidade, o que facilita a produção de dispositivos com uma larga área de aplicação, tais como: diodos orgânicos emissores de Luz (OLEDs), células solares orgânicas, circuitos integrados, transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs), etc [1]. Algumas propriedades físicas nestes materiais não são completamente entendidas, tais como, os efeitos de interface entre o substrato e o polímero semicondutor e a transferência de energia dos portadores excitados [2, 3], as quais são de fundamental importância para a construção e funcionamento destes dispositivos. A investigação destas propriedades físicas em materiais conhecidos na literatura, tal como o Poli-p-fenilenovinileno (PPV), o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e o polifluoreno podem elucidar e ajudar no desenvolvimento de novos dispositivos ou novas moléculas do tipo doador-aceitador (DA) [4, 5].

Os efeitos de interface em um dispositivo opto-eletrônico causam grande fuga de portadores excitados e podem ser investigados através de técnicas convencionais de espectroscopia [2, 6]: absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), fotoluminescência (PL¹), fotoluminescência de excitação (PLE²), espectroscopia vibracional (FT-IR³ e RAMAN) [6-8] e da técnica morfológica de Microscopia de Força Atômica (AFM⁴) [9-11]. Já os processos de transferência de energia dos portadores excitados envolvem uma série de técnicas, onde seus resultados devem ser combinados para esclarecer o funcionamento dos dispositivos. Especificamente, para estudos que envolvam transferência de energia é usado a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (TRPL⁵), a qual mede o tempo de decaimento do portador excitado na PL através da excitação por um pulso de luz [12]. No entanto, é possível

¹do inglês "Photoluminescence".

²do inglês "Photoluminescence excitation"

³"Fourier Transform infrared spectroscopy"

⁴do inglês "Atomic Force Microscopy".

⁵do inglês "Time-resolved photoluminescence".

investigar os processos de transferência de energia através do estudo da polarização da luz emitida pelos semicondutores orgânicos, a qual "reflete" diretamente a relação entre polarização e a posição das cadeias poliméricas através do momento de dipolo de transição eletrônica [13-16].

O estudo da polarização da luz emitida por materiais luminescentes, especificamente materiais poliméricos, pode ser realizado através da adaptação de algumas técnicas convencionais como a PL e o UV-Vis, nas quais são colocadas no caminho óptico um ou mais polarizadores [2, 13, 17, 18]. Quando adaptados com polarizadores, essas técnicas recebem o nome de fotoluminescência polarizada e absorção polarizada, respectivamente [2, 13, 17, 18]. Essas técnicas são usadas na tentativa de se obter informações a respeito do ordenamento molecular (anisotropia e fator de ordem) [14, 17-19]. Além destas, outra técnica espectroscópica que pode ser empregada para investigar o ordenamento molecular é o dicroísmo circular, sendo que esta fornece informações a respeito da quiralidade das moléculas [13, 19, 20]. Entretanto, nenhuma dessas técnicas identificam todos os estados de polarização da luz possíveis. Por exemplo, no caso da fotoluminescência polarizada é possível medir o estado de polarização linear, mas ela não identifica outros estados de polarização, tal como, polarização circular. Já a absorção polarizada permite obter informações a respeito do ordenamento molecular, mas não fornece nenhuma informação a respeito de efeitos de birrefringência circular e o dicroísmo circular, que consiste na diferença de absorção entre a luz circularmente polarizada a esquerda e circularmente polarizada a direita. A absorção polarizada fornece o fator de assimetria, o qual está diretamente relacionado com o estado de polarização circular na luz emitida ou absorvida [19, 21, 22].

Desta maneira, estas técnicas não descrevem completamente o estado de polarização da luz emitida pelos polímeros luminescentes, tornando-se complicado o estudo da transferência de energia através da investigação do estado de polarização luz emitida. Então, como estudar transferência de energia através da investigação do estado de polarização da luz emitida? Para isso, é necessário uma combinação entre todas estas técnicas descritas acima, o que pode se tornar inviável. Neste sentido, a Elipsometria de Emissão¹ (EE) é uma técnica poderosa que permite descrever completamente o estado de polarização da luz emitida com o auxílio da Teoria de Stokes² [13, 14, 23]. Sendo assim, é possível aplicar a EE como uma alternativa no estudo da transferência de energia de portadores excitados em materiais

¹ ou, análise polarimétrica da emissão.

² Sir George Gabriel Stokes demonstrou que o campo eletromagnético da luz pode ser descrito em quatro observáveis, chamadas de parâmetros de Stokes os quais descrevem a luz não polarizada, polarizada parcialmente e completamente polarizada.

poliméricos [10, 13, 15, 16]. Ainda, como EE descreve todos os estados de polarização da luz, é possível obter informações completas sobre ordenamento molecular [23], fator de anisotropia [10] e fator de assimetria [13] em materiais luminescente.

Tendo como base a EE, foi possível realizar um estudo sistemático da transferência de energia em diferentes sistemas poliméricos, sendo eles: o Poli-p-fenilenovinileno (PPV), o poli(3-octiltiofeno) (P3OT) e o poli[9,9'-octil-2,7-fluorenoillenovinileno-alt-4',7'-(di-2,5-tienil)-2',1',3'bezotiadiazol] (LaPPS37). Com o PPV sendo um polímero extensamente utilizado [2, 11, 24-27], foi possível reproduzir dados obtidos com as técnicas tradicionais que trabalham com a polarização emitida utilizando apenas a montagem da EE. Através dessa comparação, foi possível obter resultados importantes a respeito de filmes poliméricos de forma geral. Como exemplo, no estudo da luz emitida e com o auxílio da Teoria de Stokes, foi deduzida uma equação para determinar anisotropia apenas com os parâmetros de Stokes [10]. Sendo assim, a EE pode ser usada como uma alternativa a técnica de fotoluminescência polarizada [10, 13, 14]. Ainda, ao investigar os efeitos de espessura em filmes de PPV crescido pela técnica LbL (*Layer by Layer*), com o auxílio da EE observou-se o crescimento de *clusters* poliméricos [10]. Com essas conclusões preliminares fica subentendido que essas propriedades de crescimento eram influenciadas pela interface polímero/substrato [3]. No estudo, onde foi analisado os efeitos da interface sobre o PPV, notou-se que, tanto para as propriedades ópticas, quanto para as morfológicas (crescimento), os efeitos da interface polímero/substrato praticamente cessam quando o filme polimérico atinge aproximadamente 50 nm de espessura [3, 10]. Para filmes menos espessos, < 50 nm, há uma menor probabilidade da migração de energia em direção aos defeitos (os quais depende da temperatura de conversão térmica e da espessura do filme polimérico) implicando em transições verticais na emissão. Já para filmes poliméricos mais espessos, > 50 nm, a probabilidade de migração dos portadores em direção aos defeitos aumenta. Assim, é possível delimitar uma região onde há pleno domínio dos efeitos da interface polímero/substrato (< 50 nm) onde, as cadeias poliméricas são mais rígidas e, consequentemente, a transferência de energia entre os segmentos conjugados é menor.

O P3OT se tornou um material importante para este trabalho, por ser um polímero facilmente obtido por síntese eletroquímica. Assim, foi possível obter filmes dopados com certa facilidade. *A priori* pode-se investigar os efeitos do dopante na emissão do P3OT. No entanto, foi observado uma emissão polarizada para os filmes de P3OT dopados, o que indica uma deficiência na transferência de energia via Foster, por exemplo. A questão é que estes filmes são isotrópicos, ou seja, não apresentam ordenamento molecular e deveria haver uma

total migração dos portadores foto-excitados para todas as moléculas (cromóforos), fazendo com que a emissão fosse completamente despolarizada. No entanto, isto não ocorre e a polarização depende fortemente da dopagem no filme polimérico. Assim, conclui-se que o dopante age como uma barreira para os portadores foto-excitados, prejudicando a transferência de energia. Dessa forma, crescendo filmes de P3OT com diferentes concentrações de dopante e analisando a polarização da luz emitida, conclui-se que é possível usar a polarização da luz emitida como ferramenta para se determinar qual a melhor condição de síntese para esses polímeros sintetizados eletroquimicamente [28]. Resultado este, de acordo com o convencionalmente usado na literatura para a síntese do P3OT.

Em relação ao LAPPS37, foi possível quantificar, principalmente com o auxílio da EE, a quantidade de energia transferida do grupo doador (fluoreno) para o grupo aceitador (tiofeno-benzotiadiazol-tiofeno) na estrutura do tipo DA. A contribuição relativa na emissão total, tanto para o aceitador quanto para o doador, foram determinados. E com o auxílio da EE e da Teoria de Stokes foi possível discutir o resultado em termos da transferência de Energia e de processos multifônons.

No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica que pauta este trabalho. Na seção 2.1 é descrito de forma geral os polímeros conjugados. Na seção 2.2 foram abordadas as principais propriedades físicas de polímeros conjugados, as quais são de fundamental importância para a caracterização óptica desses materiais. Na seção 2.3 foi relatado, com o auxílio da Teoria de Stokes, como funciona a Elipsometria de Emissão. Assim é possível determinar completamente o estado de polarização da luz emitida e, além disso, também é mostrado como calcular o fator de anisotropia através dos parâmetros de Stokes.

No capítulo 3, estão descritos um breve histórico dos polímeros utilizados e a rota de síntese química, principais propriedades, características e possíveis aplicações destes materiais poliméricos. Neste capítulo também são descritos os métodos utilizados para a síntese e caracterização das propriedades morfológicas e ópticas dos polímeros semicondutores. São descritas as técnicas de Absorção no UV-vis, Fotoluminescência, Elipsometria de Emissão, FT-IR e AFM.

Por fim, o capítulo 4 apresenta os resultados e as discussões das medidas experimentais. As seções deste capítulo tratam separadamente os materiais ou o estudo de um determinado fenômeno relacionado, onde são apresentadas algumas conclusões. Aqui segue uma breve descrição das seções deste capítulo. Na seção 4.1 é abordado um estudo tradicional de fotofísica em filmes poliméricos e, neste caso, foi usado filmes de PPV. Aqui foi tratado especificamente o efeito da espessura dos filmes nas propriedades morfológicas e ópticas.

Com o auxílio da EE foi possível concluir que os filmes de PPV crescido pela técnica de LbL (camada por camada) crescem em forma de *clusters* com forte alinhamento para pequenas espessuras (20-40 nm) e, para espessuras maiores (>40nm), estes *clusters* ainda apresentam certo ordenamento. Contudo, as cadeias poliméricas que o formam estão distribuídas isotropicamente diminuindo assim o grau de polarização na emissão [10]. Na seção 4.2 é apresentado um segundo estudo nesses filmes de PPV. O foco deste estudo foi o de analisar a interface substrato/polímero. Foi verificado que para o limite desta região está à ~40-50 nm de espessura. Foi verificado também que os resultados não são influenciados ou causados por efeitos de guia de onda, através de uma modelagem do tipo Fabry-Pérot [3, 4, 27]. Assim, está claro que para a arquitetura de dispositivos esses efeitos de interface devem ser considerados. No entanto, os dispositivos comumente relatados na literatura [3] não o fazem e usam camadas poliméricas até 100 nm, ou seja, desconsideram os efeitos da interface substrato/polímero. A seção 4.3 é baseada no estudo da fotofísica do P3OT sintetizado eletroquimicamente pela técnica de cronocoulometria. Foi possível controlar a desdopagem do filme via quantidade de eletrólito de suporte durante a síntese dos filmes poliméricos. Dessa maneira, foram analisadas as propriedades dos filmes com diferentes quantidades de dopantes. Ao analisar os espectros de fotoluminescência dos filmes dopados foi notado que a luz emitida é parcialmente polarizada. Fato que não era esperado, pois o filme, no plano de deposição, não apresenta orientação preferencial. No entanto, uma análise mais detalhada com o auxílio da EE mostra que o dopante funciona como uma barreira, impedindo a transferência de energia entre as cadeias poliméricas adjacentes. Quanto maior a quantidade, maior a barreira e mais polarizada é a emissão. Porém esse efeito tem um limite, onde, mesmo adicionando mais dopante ao filme polimérico, a polarização na emissão permanece constante [28]. Esse limite coincide com a melhor concentração de eletrólito de suporte (dopante) [7, 29-31] que deve ser usado para sintetizar o filme polimérico de P3OT. Finalmente, na seção 4.4, é apresentado o estudo nos filmes poliméricos do LAPPS-37. Neste caso, especificamente, trata-se de um polímero com estrutura do tipo Doador-Aceitador (DA). Foi observado, com o auxílio da EE que a maioria dos éxcitons formados na espécie doadora transferem sua energia para a espécie aceitadora em direções aleatórias. Estes processos dependem do comprimento de onda de excitação e podem ocorrer de forma intra- ou inter-molecular. No presente caso, a transferência a partir do doador D (fluoreno) para o aceitador A (tiofeno-benzodiathiazole-tiofeno) representa 80,9% do total da emissão. Por fim, foi possível determinar as taxas e as equações de todo o processo de emissão deste polímero.

2 - Fundamentação Teórica

O mecanismo físico responsável pela condutividade e emissão de luz varia consideravelmente entre os vários materiais. Ele depende da estrutura eletrônica dos átomos e das moléculas que constituem cada material [6, 32]. A princípio, compostos orgânicos seriam isolantes, porém, quando em certos materiais orgânicos os elétrons de ligação obedecem a determinadas propriedades estes apresentam características de um semicondutor, com condutividade entre 10^{-6} e $10^1 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ [6, 32]. Esses semicondutores orgânicos são cada vez mais aplicados na indústria eletrônica e optoeletrônica [3, 6, 10], principalmente, devido a seu baixo custo de processamento, dez mil vezes menor que semicondutores inorgânicos.

Nas últimas décadas foram sintetizados diversos tipos de compostos orgânicos com propriedades condutoras e, hoje, o desenvolvimento desses materiais tem uma enorme importância tecnológica e comercial, uma vez que podem substituir os metais nos sistemas de transmissão de energia e eletricidade [6, 32], por exemplo. Uma grande vantagem desses materiais orgânicos é apresentarem um baixo custo de produção, por serem derivados de elementos em abundância na natureza, como carbono e hidrogênio e serem de fácil fabricação [2, 6, 13, 14].

Neste capítulo é apresentada de maneira geral a teoria sobre os polímeros conjugados, bem como os processos ópticos envolvidos em tais materiais, o que é de grande utilidade para a análise dos resultados experimentais que estão expostos no Capítulo 4.

2.1. Polímeros conjugados

Polímeros, do grego *poli* (muito) e *mero* (parte), também conhecidos como macromoléculas, são compostos de elementos orgânicos como carbono e hidrogênio e em vários casos aparecem ligados ao oxigênio e halogênios [2, 6, 18, 32]. Dentre as várias classes de polímeros, uma em especial, conhecida como *polímeros conjugados*, é de particular interesse, principalmente, por suas propriedades ópticas e elétricas. Estes compostos orgânicos conjugados são formados geralmente por uma cadeia principal de átomos de carbono ligados lateralmente por átomos de hidrogênio. Um polímero é dito conjugado

quando sua cadeia principal apresenta alternância entre ligações duplas e simples [2, 6, 18, 33]. A Fig. 2.1.1 ilustra alguns dos polímeros conjugados mais estudados na literatura.

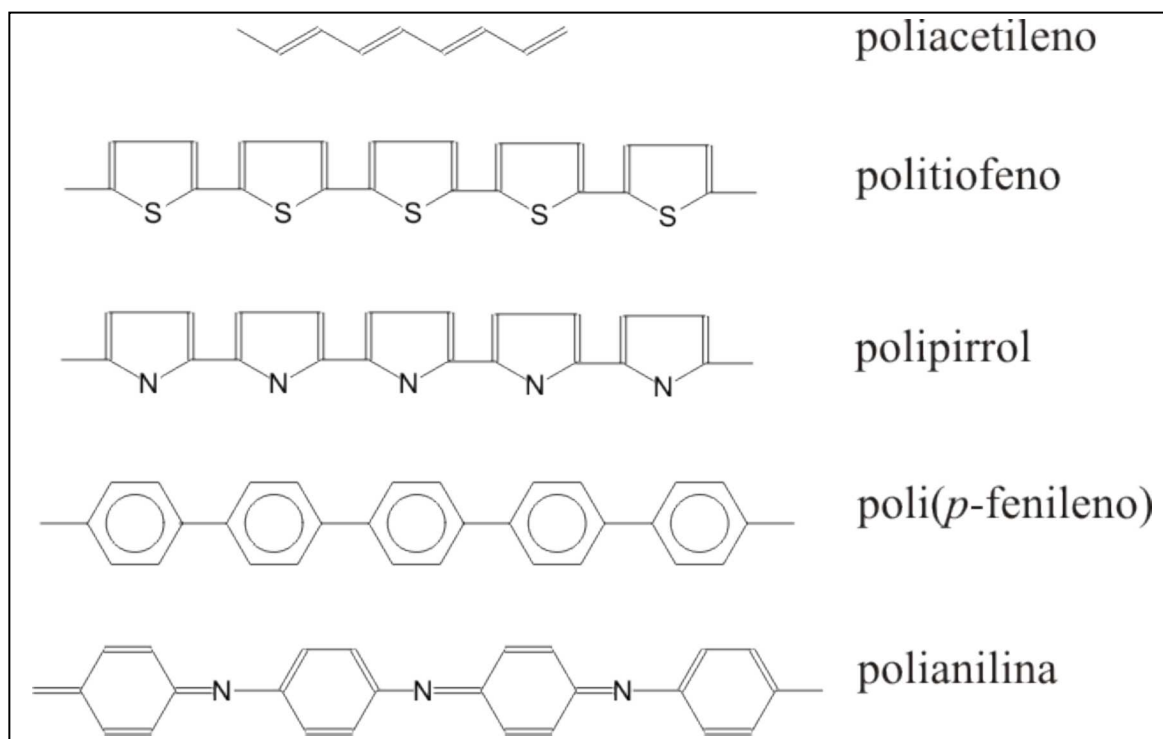


Figura 2.1.1. Estruturas químicas de alguns polímeros conjugados [6].

Os polímeros conjugados, também chamados de polímeros semicondutores, são conhecidos desde a metade do século XIX [6]. O grande interesse e a realização de estudos mais detalhados só começaram a partir de maio de 1977 quando Shirakawa e colaboradores publicaram o artigo intitulado “*Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x*”¹ [33], no qual mostraram que filmes do poliacetileno quando oxidados com vapor de cloro, bromo ou iodo eram 10^9 vezes mais condutores que o poliacetileno em sua forma original. O tratamento com halogênios foi chamado de dopagem química em analogia aos semicondutores inorgânicos [2, 18, 32].

2.1.1. Moléculas Conjugadas ou Sistemas π -conjugados

Para compreender a estrutura das moléculas conjugadas e, conseqüentemente, a estrutura dos polímeros conjugados, faz-se necessário entender alguns conceitos da química do carbono. Considerando a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, o átomo de carbono pode

¹ Shirakawa e colaboradores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 em reconhecimento a este trabalho.

formar de uma a quatro ligações. Para se entender como isso ocorre, deve ser considerada a hibridização dos estados atômicos [34]. A hibridização do átomo de carbono promove um elétron do orbital 2s para o orbital molecular vazio 2p_z, fazendo com que a configuração eletrônica fique menos energética e mais estável (1s²2s¹2p³).

O remanejamento de um elétron 2s no carbono faz com que haja três tipos de hibridização: sp³, sp² e sp¹ [2, 34]. A hibridização sp² tem uma geometria trigonal planar (Fig. 2.1.2), onde os orbitais híbridos estão num mesmo plano e estão separados por um ângulo de 120°. Cada orbital híbrido pode formar uma ligação σ com outro orbital híbrido do carbono vizinho. A hibridização sp² é, por exemplo, responsável pela formação dos anéis benzênicos e, neste caso, as ligações C-C são ligações σ e se caracterizam por serem ligações covalentes [34]. Já as ligações C=C são formadas por uma ligação σ e uma ligação π. A ligação π é característica dos orbitais híbridos sp², e corresponde às ligações entre os orbitais atômicos 2p_z¹. Ao contrário da ligação σ, a ligação π é fraca e delocalizada [2, 18, 34]. Esta configuração das ligações eletrônicas é responsável pela alternância (quebra de simetria ou dimerização) das ligações simples (σ) e duplas (σ e π) e é denominada conjugação [2], o que irá caracterizar o polímero conjugado.

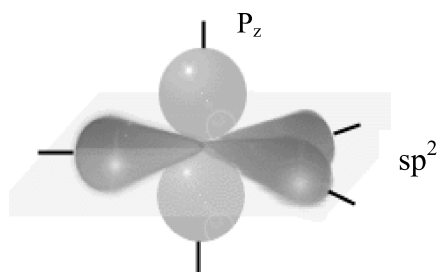


Figura 2.1.2. Representação dos orbitais híbridos sp² no plano e o orbital p_z no eixo do vértice de um átomo de carbono [6].

Assim, torna-se importante introduzir o conceito denominado de comprimento de conjugação ou grau de conjugação, que é definido como sendo o número de meros² que existem na cadeia polimérica sem que ocorra a interrupção da sequência das ligações simples e duplas, ou seja, sem que ocorra a interrupção da conjugação de uma determinada cadeia polimérica [2].

¹ O orbital sp² é caracterizado por três orbitais em plano (s, p_x e p_y) e um orbital perpendicular ao plano (p_z).

² Unidade básica que se repete formando uma molécula conjugada.

As macromoléculas que compõem os sistemas poliméricos formam cadeias com diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é dado pelo valor médio da distribuição de comprimentos dos segmentos conjugados que o compõe. É um parâmetro que depende exclusivamente das características estruturais, tais como: torções conformacionais das moléculas conjugadas ou defeitos estruturais (impurezas e inclusão de segmentos saturados ou não conjugados) [2].

As moléculas conjugadas que apresentam orbitais moleculares $2p_z$ são genericamente chamadas de sistemas π -conjugados. Nessas, a interação entre dois orbitais $2p_z$ forma orbitais moleculares de simetria π . A Fig. 2.1.3 ilustra o comportamento dos orbitais $2p_z$ de uma molécula de grafite, antes e depois da interação entre os orbitais adjacentes. A Fig. 2.1.3a mostra as ligações σ no plano e os orbitais p_z , sem considerar a interação entre eles. A Fig. 2.1.3b mostra a interação entre os orbitais p_z formando uma região estendida, que constitui os orbitais π . Os elétrons dos orbitais π são fracamente ligados e são delocalizados, podendo mover-se ao longo da molécula conjugada, formando uma distribuição eletrônica paralelamente ao plano dos átomos de carbono. Neste caso fica impossível identificar um elétron π como fazendo parte de uma ligação específica entre um par de átomos [2, 6]. As propriedades ópticas e elétricas surgem da natureza conjugada destas moléculas e a forma como os orbitais de uma molécula se arranjam determina sua estrutura eletrônica [2, 6].

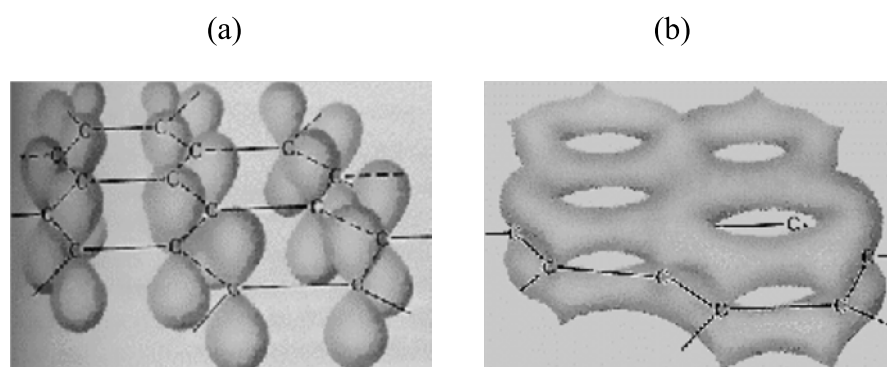


Figura 2.1.3. Ilustração da estrutura do grafite: (a) sem interação dos orbitais $2p_z$ e (b) considerando a interação entre os orbitais $2p_z$ adjacentes [6].

2.1.2. Estrutura Eletrônica dos Polímeros Conjugados

Nos sólidos inorgânicos, diferentemente dos que nos sistemas π -conjugados, os orbitais dos átomos ou moléculas adjacentes interagem tão fortemente que estes passam a ser descritos como estendidos por toda a rede de átomos ao invés de serem localizados sobre um

átomo ou uma molécula específica. Uma consequência desta forte interação é o surgimento de bandas de energia. A natureza dessas bandas depende das distâncias inter-atômicas e da natureza das ligações químicas [2, 6], sendo que cada banda representa uma quantidade de estados eletrônicos permitidos (da ordem do número de átomos do material). Os níveis mais altos ocupados são designados como banda de valência (BV), os mais baixos não ocupados são designados como banda de condução (BC). A região que separa essas bandas, chamada de banda ou lacuna de energia proibida, é inacessível aos elétrons e é também muito conhecida pelo termo em inglês “*band gap*”. Dependendo do intervalo de energia que separa essas bandas, a energia de “*gap*” (E_g), o sólido pode ser classificado como isolante ou semicondutor [35]. A figura 2.1.4 apresenta um esquema de bandas de um sólido hipotético com *band gap* entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

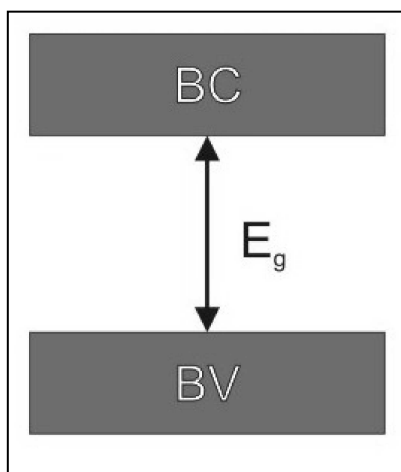


Figura 2.1.4. Esquema representativo do modelo de bandas para um semicondutor [6].

Nos sistemas π -conjugados, em geral sólidos amorfos, não há a formação de uma rede tridimensional ordenada de moléculas. A interação intermolecular é muito fraca e os elétrons e buracos são confinados praticamente em cada molécula [2, 18], o que faz com que seus estados eletrônicos dependam muito da estrutura química dos meros e da extensão da conjugação.

A estrutura eletrônica de sistemas π -conjugados unidimensionais começou a ser esclarecida em meados da década de 1950 através do teorema de Peierls [2, 6, 13, 36]. Peierls estudando o poliacetileno (Fig. 2.1.1), observou que cada grupo CH contribui com um elétron π resultando em uma banda π semi-preenchida e, por conseguinte, em um material com caráter metálico instável, resultante de uma conformação com igual espaçamento entre os grupos adjacentes CH. A dimerização, segundo Peierls, faz com que este caráter metálico seja

convertido em semicondutor, levando ao aparecimento de um “*gap*” de energia [36] entre as sub-bandas π e π^* , sendo a banda π ocupada com elétrons e a banda π^* desocupada.

No caso do politiofeno (Fig. 2.1.1), que possui quatro átomos de carbono em cada mero, quando há a interação entre os orbitais $2p_z$ adjacentes, são criados quatro diferentes níveis de energia para os elétrons π . Como cada carbono contribui apenas com um elétron para preencher estes níveis de energia, existirão dois níveis de energia preenchidos (devido à degenerescência de *spin* [34, 35]), conhecidos como sub-bandas- π e dois níveis de energia vazios, conhecidos como sub-bandas π^* . Esta situação é ilustrada de maneira simplificada na Fig. 2.1.5¹.

Os elétrons no estado fundamental estão emparelhados nos orbitais moleculares de mais baixa energia, havendo, dessa forma, um orbital de mais alta energia ocupado na banda de valência, conhecido também como HOMO². O orbital molecular de menor energia desocupado também é conhecido como LUMO³. A diferença de energia entre estes dois orbitais é conhecida como $E_{\pi-\pi^*}$ e é equivalente ao “*gap*” de energia dos sólidos inorgânicos podendo conferir um caráter semicondutor aos polímero conjugados.

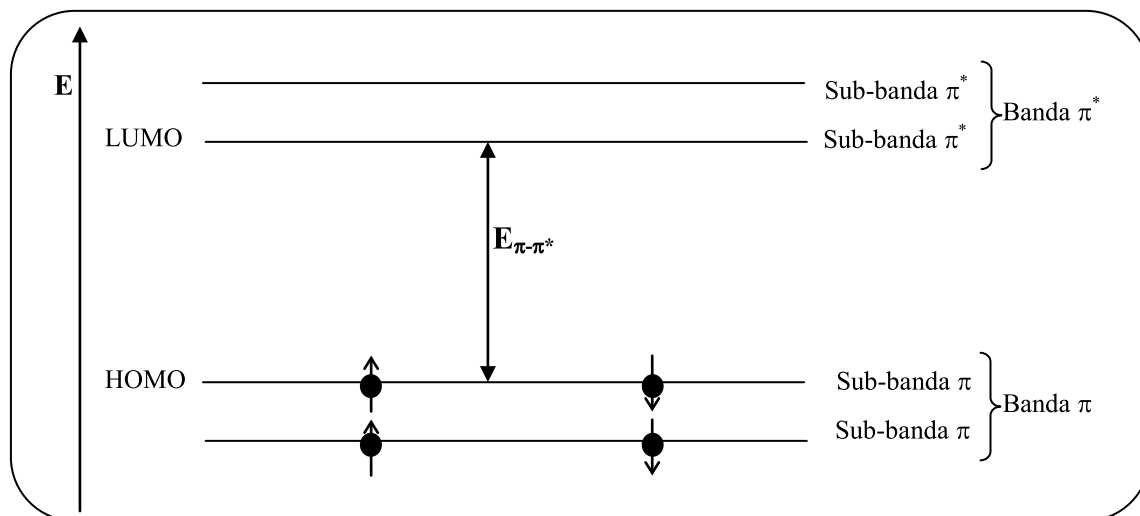


Figura 2.1.5. Ilustração do surgimento da região de energia proibida entre a sub-banda π e a sub-banda π^* no politiofeno.

A excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução deixa um buraco (ou lacuna) na banda de valência, gerando um estado excitado no sistema. O elétron e o buraco podem se mover livremente ou podem se correlacionar de modo que haja uma

¹ Este modelo é feito em analogia ao proposto por Marletta para o PPV, que possui oito átomos de carbono em cada mero [2].

² Sigla em inglês de *Highest Occuped Molecular Orbital*.

³ Sigla em inglês de *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

interação tipo Coulomb, formando um éxciton. A recombinação destes portadores de carga pode resultar na produção e propagação de energia eletromagnética, a luminescência. Estes estados excitados possuem um tempo de vida muito curto (ns), sendo que a energia absorvida na excitação é perdida rapidamente (\sim ps) [34]. A relevância de cada processo é determinada pela estrutura da cadeia excitada e da interação desta com sua vizinhança, ou seja, a importância de cada processo depende da estrutura molecular envolvida [2, 18].

2.1.3. Modelo Físico

Os sistemas poliméricos tratados neste trabalho podem ser representado por uma distribuição estatística de segmentos conjugados com diferentes comprimentos de conjugação ao longo da cadeia polimérica principal. Esta limitação é devido, principalmente, a defeitos estruturais e a torções da cadeia principal [2, 6, 37-39]. Um modelo físico, proposto para representar as cadeias que formam o sistema polimérico, é composto por segmentos conjugados com diferentes graus de conjugação (estados não localizados dependentes de n), ligados entre si por segmentos não conjugados ou defeitos estruturais [2], como mostrado na Fig. 2.1.6a. A estrutura energética associada a cada segmento conjugado da cadeia polimérica é equivalente à descrição de poços quânticos quase unidimensionais. Assim, o confinamento dos portadores nesses segmentos, a região espacial finita, é similar a um poço quântico quase unidimensional. Então, as funções de onda que representam esses portadores (elétrons π^* e buracos π) devem satisfazer as condições de contorno estabelecidas pelo poço quântico, o que faz com que os estados de energias desses portadores sejam discretos [2].

A Figura 2.1.6 mostra uma cadeia polimérica com seus segmentos conjugados de diferentes tamanhos e a descrição energética equivalente por poço quântico. Dessa maneira, a diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO, ou seja, o “*gap*”, será profundamente afetada pelo grau de conjugação do segmento em questão [2, 18]. O resultado final da estrutura eletrônica é a modulação do “*gap*” ao longo da cadeia em todo o sistema, fazendo com que o espectro de absorção deste material seja bastante largo.

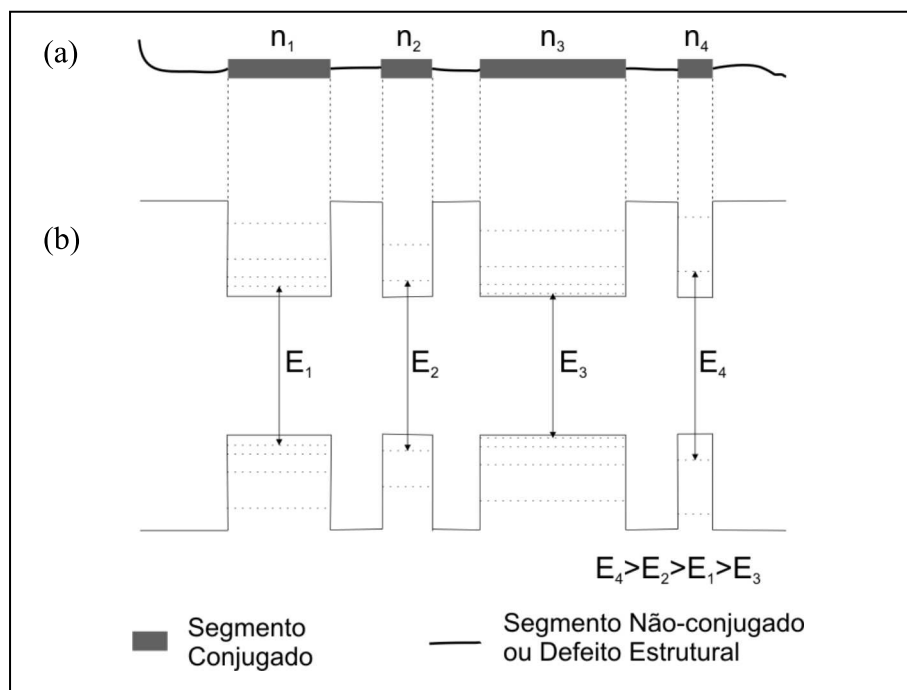


Figura 2.1.6. Ilustração para o modelo físico. (a) Representação conformacional da quebra de conjugação de uma cadeia polimérica envolvendo segmentos conjugados e não conjugados; n_i representa o i -ésimo segmento conjugado. (b) Diagrama de bandas dos poços quânticos quase-unidimensionais onde as linhas pontilhadas representam os estados localizados π e π^* [6].

2.2. Propriedades fotofísicas de polímeros conjugados

Apresentado o modelo físico, resta enumerar os possíveis processos fotofísicos decorrentes da excitação das moléculas conjugadas. Estes processos são de suma importância no estudo dos polímeros conjugados. Nesta seção serão discutidos os princípios fundamentais para o estudo das transições energéticas entre os vários níveis de energia dos sistemas π -conjugados. Para tal, o conceito de diagrama de energia será usado de forma a facilitar o estudo dos processos de absorção e de emissão em moléculas conjugadas.

2.2.1. Transferência de Energia em Polímeros Conjugados

A fotofísica das moléculas orgânicas, assim como de qualquer outro material, é governada pela probabilidade de ocorrerem processos radiativos e não radiativos após a absorção de um fóton. No caso de moléculas orgânicas conjugadas, estes processos podem ser classificados em dois diferentes grupos: os processos intramoleculares (processos internos que envolvem apenas uma molécula) e os processos intermoleculares (processos que envolvem duas ou mais moléculas).

2.2.1-1. Processos intramoleculares

O diagrama de Perrin-Jablonski (Fig. 2.2.1) é conveniente para visualizar, de um modo simples, os processos intramoleculares possíveis, tais como: absorção, conversão interna, fluorescência, conversão intersistema e fosforescência, entre outros [18].

O estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas é um estado singlete S_0 em que os elétrons são emparelhados com spins opostos. A absorção de luz pelos sistemas π -conjugados resulta na promoção de elétrons da banda π para a banda π^* . Como não ocorre mudança de spin durante a excitação, o estado excitado criado também é um singlete, denominado S_n (S_0 , S_1 , S_2 , ...). Também existe a possibilidade de estados tripletos T_n (T_0 , T_1 , T_2 , ...) serem populados via cruzamento intersistemas. Além disso, níveis vibracionais estão associados a cada estado eletrônico.

Na Figura 2.2.1 observa-se os vários processos radiativos e não radiativos que podem ocorrer nos estados excitados. É importante notar que a absorção é muito rápida ($\approx 10^{-15}$ s), com relação a todos os outros processos [18]. Processos extremamente rápidos ($\approx 10^{-13}$ s) atuam na relaxação vibracional dos portadores excitados para o estado singlete excitado de mais baixa energia S_1 ou S_2 [18]. Este processo é denominado conversão interna (CI) e produz um estado de mais baixa energia, porém com mesma multiplicidade de spin [18]. Após atingir o estado excitado S_1 é possível ocorrer relaxação para o estado fundamental radiativamente, via fluorescência, ou não radiativamente, via processo multifônons (CI), estes processos são competitivos. Existe também a possibilidade de ocorrer um cruzamento intersistema (CIS), que produz um estado tripleto excitado T_1 . Neste caso a multiplicidade de spin é invertida através da interação spin-órbita [2, 18, 35]. Via processos de CI o estado tripleto excitado relaxa para o estado tripleto excitado de mais baixa energia T_1 . O estado fundamental S_0 pode ser atingido novamente através do processo radiativo de fosforescência ou da fluorescência e de processos não radiativos (após um novo processo CIS) [2, 18]. A eficiência da fosforescência é pequena devido ao seu grande tempo de vida que está entre 10^{-6} e 1 s [18]. A Figura 2.2.1 apresenta também os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência, onde a fosforescência é deslocada para maior comprimento de onda (menor energia) em relação à fluorescência, que por sua vez, também é deslocada para maior comprimento de onda em relação ao espectro da absorção.

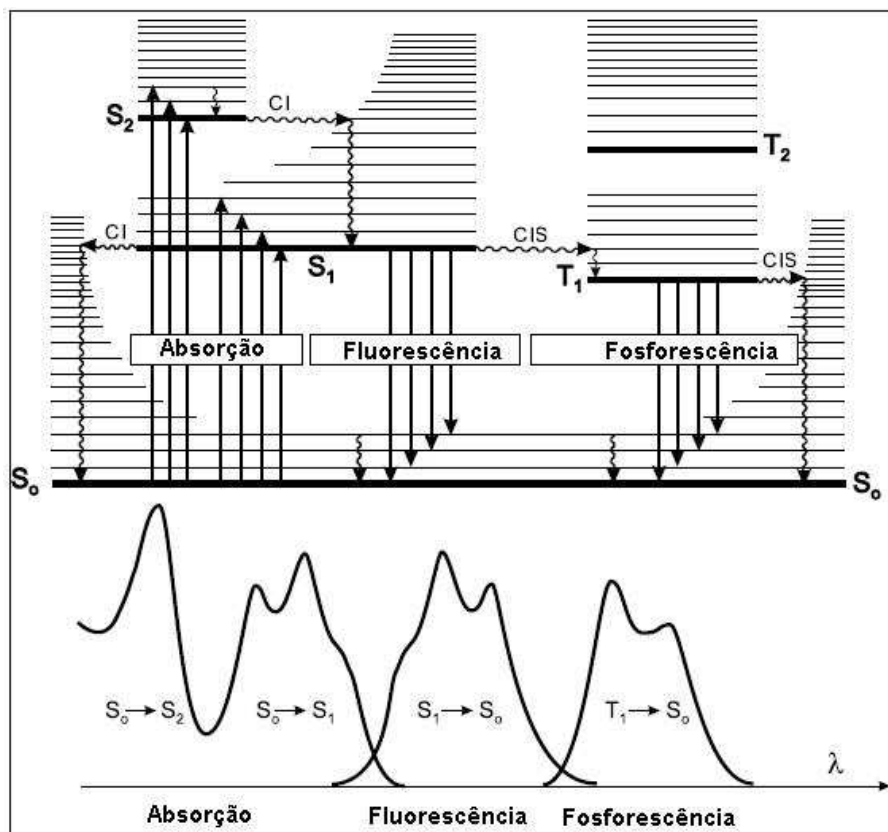


Figura 2.2.1. Diagrama de Perrin-Jablonski e a ilustração da posição relativa dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência [18], onde CI representa conversão interna e CIS representa cruzamento intersistema.

2.2.1-2. Processos intermoleculares

Os processos fotofísicos tratados até a seção anterior estão restritos a uma molécula, ou seja, são intramoleculares. Porém, nos sistemas π -conjugados podem ocorrer diferentes processos intermoleculares não radiativos que competem eficientemente com os processos radiativos e não radiativos intramoleculares [2, 6]. Para explicar o efeito da difusão espectral observada nos polímeros conjugados, que consiste na transferência de energia de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação não radiativamente, são sugeridos diferentes mecanismos [18]; entre eles, o mecanismo Förster [2, 18], mecanismo Dexter (migração por deslocamento¹)[2, 40] e auto-absorção.

a) O Mecanismo Förster

A transferência de energia Förster é um fenômeno onde um doador excitado transfere energia (não elétron) para um grupo aceitador via processos não radiativos. Este processo é fortemente dependente da distância. A análise teórica foi desenvolvida por Theodor Förster, e

¹ Este mecanismo é conhecido pelo termo em inglês “hopping”.

o mecanismo está representado na Figura 2.2.2a. Um grupo doador (D) é excitado por um fóton e então relaxa para o estado singleto mais baixo (S_1). Se o grupo aceitador não estiver "muito longe", a energia liberada para o elétron voltar ao estado fundamental (S_0) no grupo doador pode, simultaneamente, excitar o grupo aceitador. Isto pode ocorrer se o grupo aceitador estiver até uma distância ~ 10 nm e estiver com seu dipolo elétrico alinhado (paralelo) ou parte da componente do seu dipolo alinhado com o grupo doador. Este processo não radiativo é chamado de ressonância, ou de forma simplista é chamado de efeito antena. Em geral, depois da excitação o aceitador excitado emite um fóton e retorna ao estado fundamental [41, 42].

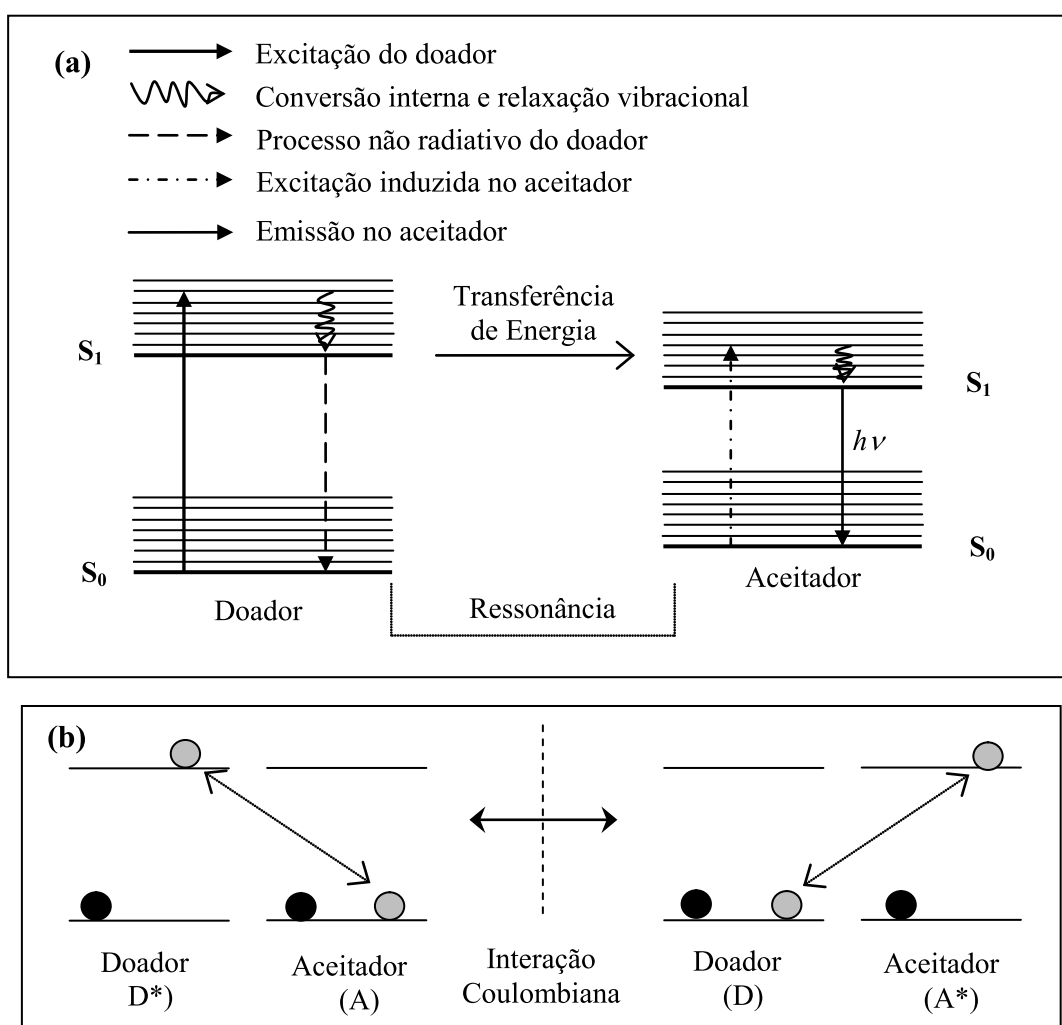


Figura 2.2.2. (a) Diagrama esquemático da transferência de Energia ressonante do tipo Förster. (b) Diagrama esquemático da interação coulombiana na transferência do tipo Förster.

O mecanismo de ressonância é associado com a interação Coulombiana entre os elétrons (Fig. 2.2.2b). Então, para que a transferência de energia ocorra há apenas a

necessidade de sobreposição dos espectros de absorção e emissão, o qual é a identidade da energia ressonante. Para o aumento na eficiência da transferência de energia Förster, o grupo doador deverá ser um bom absorvedor e emissor de fótons. Isto significa que o grupo doador deverá ter um rendimento quântico de emissão elevado. Sendo que a sobreposição do espectro de emissão do doador com o da absorção do aceitador significa que a energia dissipada do doador para o estado fundamental pode excitar o grupo doador (ressonância).

A eficiência da transferência de energia Förster é dada por [41, 42]:

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (2.2.1)$$

onde R_0 é a distância característica chamada de raio ou distância Förster, e R é a distância entre o cromóforo (molécula) doador e o aceitador.

Uma forma geral da migração de energia via mecanismo Förster é representada pela seguinte equação:



onde D^* representa uma molécula doadora excitada e A representa uma molécula aceitadora no estado fundamental. Após a excitação óptica, a molécula excitada pode transferir energia para a molécula vizinha com maior grau de conjugação. Uma vez tendo recebido esta energia a molécula vizinha passa para o estado excitado e pode transferir sua energia para outra molécula de maior grau de conjugação. Haverá uma determinada molécula na qual a probabilidade de ocorrência da transferência de energia será menor que a probabilidade de recombinação radiativa ou não radiativa, podendo então ocorrer emissão de luz [2, 6]. A Fig. 2.2.3 ilustra um esquema da transferência de energia de moléculas de menor comprimento de conjugação (maior energia) para moléculas de maior comprimento de conjugação (menor energia).

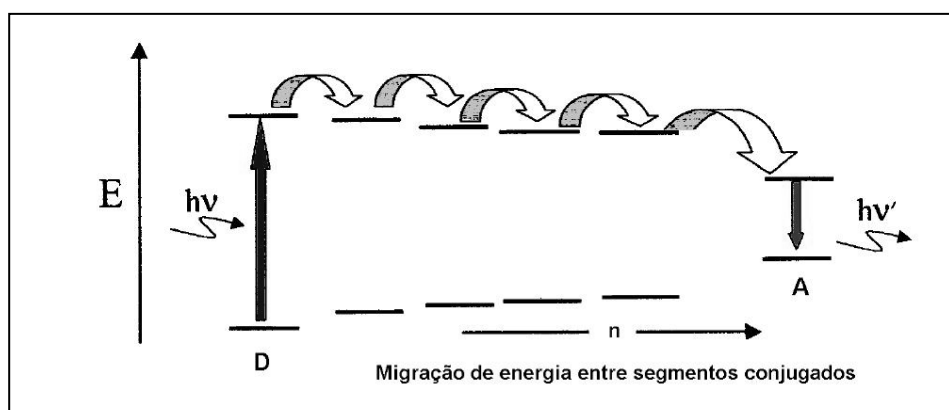


Figura 2.2.3. Representação da transferência de energia Föster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação [2, 6, 13].

b) O Mecanismo Dexter

A transferência tipo Dexter é outro mecanismo de desativação dinâmico. Förster forneceu um modelo dizendo que a energia liberada a partir de um doador excitado poderia, simultaneamente, excitar o aceitador no estado fundamental, baseado na interação de Coulomb entre duas moléculas poliméricas, por exemplo. Independentemente, David L. Dexter [40] desenvolveu outro modelo, em que um grupo doador e um grupo aceitador trocam elétrons para realizar os processos não radiativos. A transferência do tipo Dexter geralmente é associada ao "*quenching*" de luminescência molecular. A transferência do tipo Dexter é um processo onde duas moléculas (intermolecular) ou partes de conjugação de uma mesma moléculas (intramolecular) trocam seus elétrons. Esta transferência é de curto alcance e diminui com a distância por um fator de e^{-R} , onde R é a distância entre o doador e o aceitador (<1 nm) e depende da sobreposição espacial entre os orbitais moleculares do doador e do receptor.

A transferência do tipo Dexter é um processo em que o doador e o aceitador trocam elétrons. Em outras palavras, os elétrons trocados devem ocupar os orbitais de moléculas diferentes. Assim, além da sobreposição dos espectros de emissão e absorção do doador e aceitador, a transferência de energia necessita da sobreposição das funções de onda [40, 43]. O doador excitado e o estado fundamental do aceitador devem estar próximos o suficiente para que a troca possa acontecer.

c) Comparação entre o mecanismo Förster e o mecanismo Dexter

Os dois mecanismos são baseados em um passo único de transferência de energia não radiativa que ocorre entre um doador e um aceitador. Estes processos podem ser tratados como um sistema quântico resonante envolvendo a troca de um fóton virtual. O mecanismo tipo Förster [42] foi desenvolvido por uma aproximação baseada na interação dipolo-dipolo elétrico, o qual mais tarde foi agregado por Dexter onde foi incluído a interação de troca [40, 44].

A transferência de Energia do tipo Dexter requer apenas a conservação de spin total do sistema doador/aceitador [40]. Portanto, transferências de energia de tripleto-triplete e singleto-triplete são permitidas (Fig. 2.2.4) [43, 44]. O mecanismo de troca é baseado na regra da conservação de spin, ou seja, um grupo singleto pode produzir outro grupo singleto e um grupo tripleto produzirá outro grupo tripleto. Muito embora, a transferência do tipo Dexter seja permitida, a transferência do tipo Förster ocorre muito mais rapidamente e supera a ocorrência da transferência do tipo Dexter, o que torna a probabilidade de ocorrência deste

último tipo de transferência desprezível. Uma vez que a característica da transferência tipo Dexter é a troca de elétrons em distâncias muito curtas e extremamente dependente da distância (R) entre o doador e o aceitador [40].

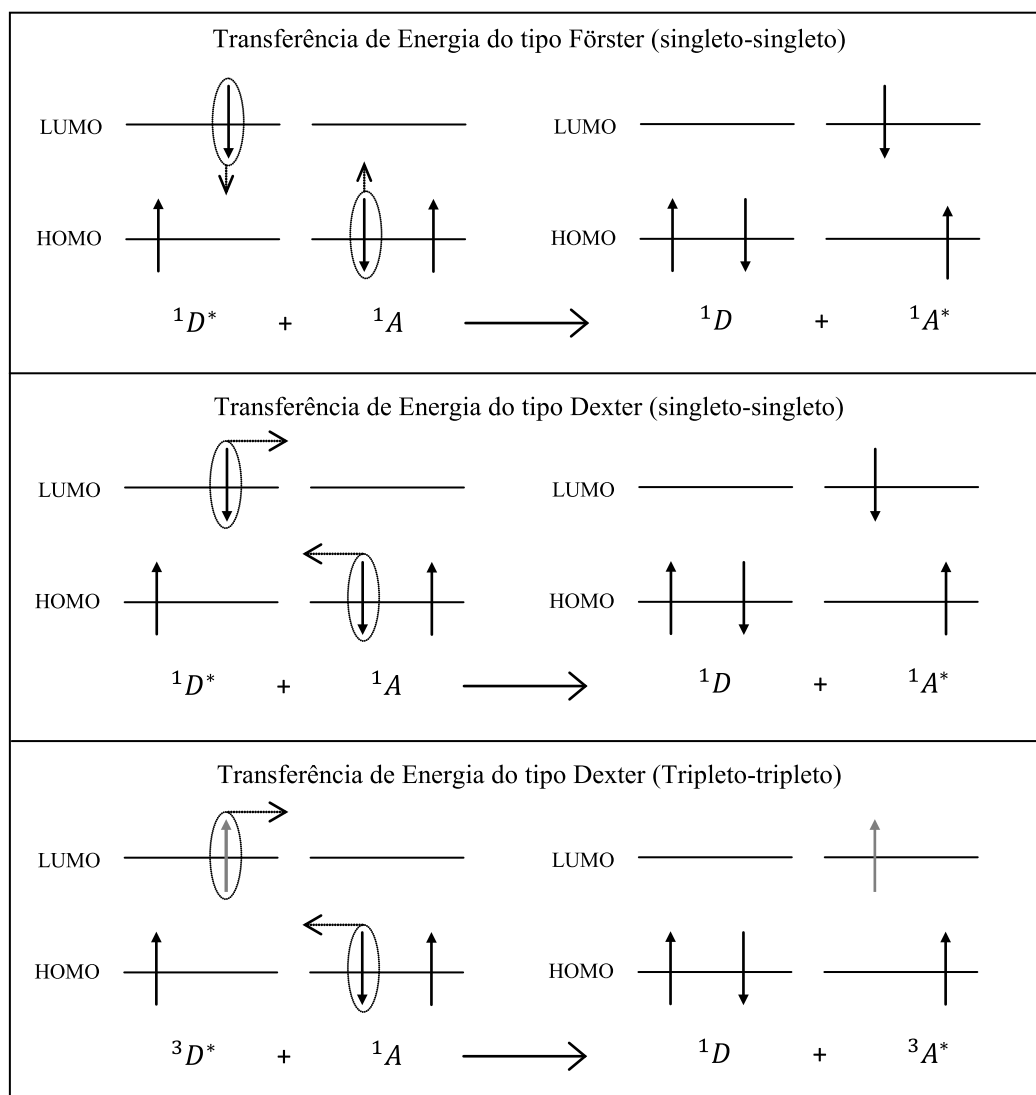


Figura 2.2.4. Diagrama esquemático da interação coulombiana na transferência do tipo Dexter e Förster.

A principal diferença entre os dois modelos é a distância na qual a interação ocorre. O mecanismo de Dexter é eficiente a distâncias curtas (~ 1 nm), sendo necessário a sobreposição das funções de onda (orbitais). Por outro lado, no mecanismo Förster a transferência ocorre eficientemente a distâncias maiores (~ 10 nm) e depende fortemente da sobreposição espectral do espectro de emissão do doador e absorção do aceitador. No modelo de Dexter, a interação decai exponencialmente em função da distância; já no modelo Förster, a interação decai por uma potência 6 da distância. Isto significa que a taxa de transferência de energia para o mecanismo de troca de elétrons (Dexter) cai para valores reduzidos (em relação ao tempo de

vida do doador), se a distância de separação entre o doador e o aceitador aumenta, a transferência do tipo Dexter se torna não significativa (para distâncias maiores do que 1 nm).

d) Auto-absorção

Quando há a sobreposição dos espectros de absorção e emissão, existe a probabilidade de parte da luz emitida ser reabsorvida [45-47]. A este fenômeno chamamos de auto-absorção. Este processo pode, por sua vez, provocar falsos deslocamentos espectrais e devem ser corrigidos [3]. Esta correção foi proposta por Pankove [45] seguindo a equação:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \frac{1 - e^{-A(\lambda)}}{A(\lambda)} \quad (2.2.3)$$

onde $A(\lambda)$ é a absorção e $I_0(\lambda)$ é o espectro de PL. Se o filme for espesso, isto é, apresente alta absorção e com intensidade maiores que 0,2 (por exemplo) na região de sobreposição espectral, este efeito deve ser considerado. Nesta condições apresentadas, a auto-absorção pode competir com os mecanismos de transferência de energia e não pode ser ignorada.

2.2.1-3 O Princípio de Frank-Condon e o Diagrama de Energia Potencial

De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, o movimento dos núcleos atômicos e dos elétrons pode ser tratado separadamente devido ao fato de que os movimentos dos elétrons são muito mais rápidos do que os movimentos dos núcleos da ordem de 1000 (mil) vezes [18]. Se a promoção de um elétron da banda π para a banda π^* ($\pi \rightarrow \pi^*$) ou a transição radiativa de π^* para π ($\pi^* \rightarrow \pi$) forem mais rápidas que o tempo característico das vibrações moleculares. Estas transições serão verticais e denominadas de princípio de Frank-Condon. Este princípio foi enunciado como: *Em virtude de os núcleos serem muito mais pesados do que os elétrons, uma transição eletrônica ocorre com rapidez muito maior do que os núcleos podem responder* [34]. Isto resulta nos chamados estados de *Frank-Condon*, e as transições entre esses estados são chamadas de transições verticais, como é ilustrado na Fig. 2.2.5, onde é mostrada a energia potencial em função da coordenada de configuração nuclear Q [18].

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontram no seu estado fundamental, uma vez que as energias dos modos vibracionais moleculares são da ordem de 100 meV, ou seja, quatro vezes maior que a energia térmica à temperatura ambiente, 25 meV.

A transição puramente eletrônica é chamada transição 0-0 e as transições vibracionais (0-1, 0-2, ...) dependem da posição relativa e da forma de linha da curva de energia potencial.

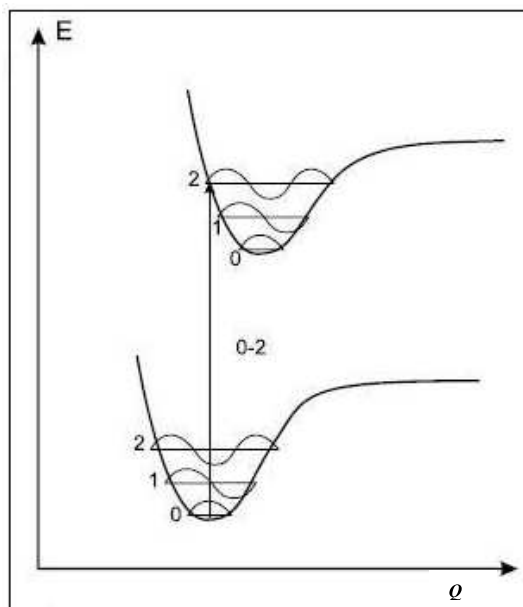


Figura 2.2.5. Diagrama de energia potencial esquematizada em função de Q (configuração molecular de uma molécula diatômica), mostrando a transição vertical na absorção 0-2.

2.2.2. Absorção

O processo de absorção de luz por um semicondutor consiste na excitação de um elétron de um estado de mais baixa energia (banda de valência) para um estado de mais alta energia (banda de condução), com diferença de energia igual à energia do fóton incidente. A região entre a banda de valência e a banda de condução é chamada banda proibida, oriunda de sua denominação em inglês, “*band gap*”. Através do modelo de bandas (Fig. 2.1.4), a energia do “*gap*” (E_g) é dada pela diferença entre o topo da banda de valência e a parte mais baixa da banda de condução.

Para os semicondutores orgânicos é mais comumente usado o modelo dos orbitais moleculares, como descritos nas seções anteriores (Fig. 2.1.5). Ou seja, o processo de absorção de luz para um semicondutor orgânico pode ser descrito como a excitação de um elétron do orbital molecular π (banda π) para o orbital molecular π^* (banda π^*). Estas orbitais são também denominadas orbitais ligantes e orbitais antiligantes, respectivamente.

2.2.3. Emissão

A emissão de luz por um semicondutor é chamada de *luminescência*, a qual é designada pela emissão de luz ultravioleta, luz visível ou luz infravermelha de uma espécie eletronicamente excitada [18, 34]. A palavra luminescência, derivada do Latim (*lúmen* – luz), descreve todos os fenômenos que envolvem a emissão de luz, não sendo condicionada a apenas a elevação de temperatura, como do caso da incandescência [18]. Há vários tipos de luminescência que são classificados de acordo com o modo de excitação listadas na Tabela 2.2.1. Os materiais luminescentes podem ser dos mais diversos tipos, tais como: orgânicos (polímeros conjugados, etc), inorgânicos (GaAs, etc) e orgâno-metálicos (como o complexo de Rutênio, Ru(biPy)₃) [18].

Tabela 2.2.1. Os vários tipos de luminescência.

Fenômeno	Modo de excitação
Fotoluminescência	Absorção de luz (fótons).
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ).
Cátodoluminescência	Raios catódicos.
Eletroluminescência	Campo elétrico.
Termoluminescência	Aquecimento.
Quimiluminescência	Processos químicos (oxidação).
Bioluminescência	Processos biológicos.
Triboluminescência	Fricção e forças eletrostáticas.
Sonoluminescência	Ultrassons.

A luminescência apresenta dois casos particulares: a fluorescência e a fosforescência. Basicamente, a fluorescência e a fosforescência se diferenciam pelo tempo de recombinação dos portadores excitados e envolvem conversões intersistema.

Historicamente, a observação da fluorescência é relatada em 1565 pelo médico espanhol Nicolas Monardes, enquanto que os relatos de fosforescência datam do ano de 1602 por Vincenzo Cascariolo [18]. Na fluorescência, a radiação espontaneamente emitida cessa em um intervalo de tempo curto depois da radiação de excitação desaparecer. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos depois da excitação [34].

Através do diagrama de Perrin-Jablonski (Fig. 2.2.1), pode-se notar que a emissão de fóton do estado S_1 para o estado S_0 é chamada de fluorescência. A transição 0-0 normalmente é a mesma para absorção e fluorescência. Porém, o espectro de fluorescência apresenta comprimentos de onda maiores (menor energia) que o espectro de absorção. Isto é devido à perda de energia no estado excitado por relaxação vibracional. De acordo com a Regra de *Stokes* (um método empírico que pré-data o diagrama de Perrin-Jablonski), o comprimento de onda de emissão sempre deveria ser maior que o da absorção [18]. Contudo, na maioria dos casos o espectro de absorção sobrepõe, em parte, o espectro de fluorescência [2, 6, 8, 13, 18]. Tal observação parece estar, à primeira vista, em contradição com o princípio de conservação de energia. Porém, esta observação é explicada pelo fato de que à temperatura ambiente uma pequena fração de moléculas está em um nível vibracional mais alto que o nível 0, tanto no estado fundamental como no estado excitado [18], isto, se a energia vibracional for da ordem de 25 meV. Em geral, as diferenças entre os níveis vibrônicos são semelhantes nos estados S_0 e S_1 , de forma que o espectro de fluorescência se assemelha a primeira banda do espectro de absorção. A diferença entre o máximo da primeira banda de absorção e o máximo de fluorescência é chamado deslocamento de *Stokes*¹ [18, 34].

A relaxação vibracional dos portadores para o estado tripleto T_1 é fundamental para que ocorra a emissão radiativa chamada fosforescência (transição do estado T_1 para o estado S_0). Porém, a probabilidade desta recombinação acontecer à temperatura ambiente é muito pequena [18, 34]. Já à baixa temperatura, a fosforescência é mais facilmente observada. O tempo de vida do estado tripleto, nessas condições, pode ser mais elevado e observada em uma escala de tempo de segundos a minutos [18]. O espectro de fosforescência apresenta o seu máximo com comprimento de onda maior (menor energia) do que o espectro de luminescência, porque o nível vibracional do estado tripleto T_1 é inferior ao do estado singlete S_1 .

O CIS dos portadores excitados pode ocorrer de modo inverso, ou seja, de $T_1 - S_1$ quando a diferença de energia entre S_1 e T_1 for pequena e quando o tempo de vida do estado tripleto T_1 for suficientemente longo [18]. Isto resulta em emissão com a mesma distribuição espectral da fluorescência, mas com um tempo de emissão maior porque os portadores permanecem no estado tripleto antes que ocorra a transição por CIS. Esta emissão da fluorescência é chamada atrasada e é ativada termicamente e, assim, sua eficiência aumenta

¹ Do inglês, “*Stokes Shift*”.

com o acréscimo da temperatura. Normalmente ela não acontece em hidrocarbonetos aromáticos, por causa da diferença de energia relativamente grande entre S_1 e T_1 .

O fenômeno da fotoluminescência (PL) consiste na emissão de luz de um material depois da absorção de um fóton com energia $h\nu$.¹ Quando se trata de polímeros conjugados, a PL é melhor entendida em termos dos orbitais moleculares ou bandas π e π^* (Fig. 2.2.4).

Na Fig. 2.2.7 são mostrados os diagramas de energia potencial em função da coordenada normal Q (posição relativa dos átomos da molécula), tanto para o estado eletrônico fundamental (curva (a)) como para o estado eletrônico excitado (curva (b)). À baixas temperaturas, os elétrons estão no estado eletrônico fundamental (a) e no estado vibracional fundamental ($v=0$). Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido que o movimento dos núcleos, as transições entre os estados eletrônicos devem manter a mesma coordenada normal Q (transições verticais). Assim, a absorção é a transição entre o estado fundamental a_0 para o estado excitado b_n . Do estado b_n o elétron relaxa rapidamente, através da interação com os modos vibracionais, para o estado vibracional fundamental ($n=0$) do estado eletrônico excitado (b), ou seja, b_0 . Do estado excitado b_0 o elétron pode fazer a transição para o estado vibracional n (transição vertical) do estado eletrônico (a), emitindo um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre esses níveis na forma de radiação eletromagnética, gerando a luminescência.

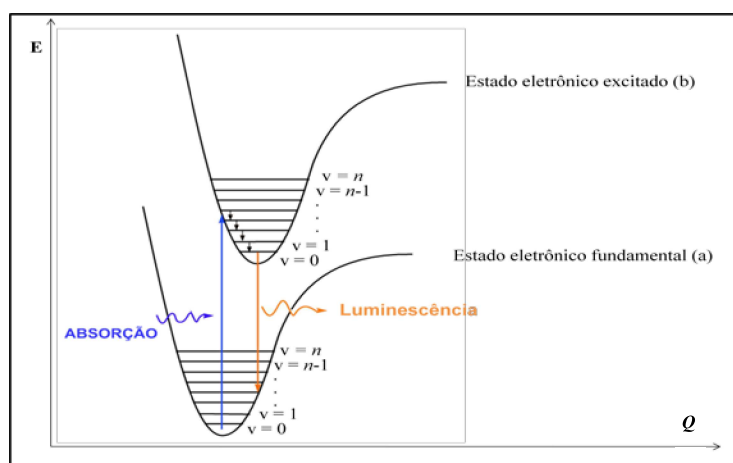


Figura 2.2.6. Sequência de processos da fotoluminescência nos polímero conjugados.

Os fenômenos que envolvem a luminescência devida à excitação óptica são observados na PL. Além disso, como a PL envolve processos não destrutivos o uso dessa técnica espectroscópica é bastante disseminado na caracterização de materiais luminescentes.

¹ h é a constante de Plank, e ν é a frequência da radiação.

2.3. Elipsometria de emissão

A Elipsometria de Emissão (EE) vem sendo usada como uma técnica muito promissora no estudo de processos fotofísicos em materiais luminescentes [10, 13-16, 28], principalmente como um método alternativo ao estudo dos mecanismos de transferência de energia dos portadores fotoexcitados. Além disso, a EE se mostra promissora, pois é capaz de descrever completamente todos os estados de polarização da luz analisada [23]. Os estados de polarização da luz podem ser descritos pelos parâmetros de Stokes, que podem ser representados por uma matriz, também conhecida como vetor de Stokes [13, 23]:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \quad (2.3.1)$$

onde S_0 está relacionada à intensidade total do campo elétrico, S_1 descreve a diferença de intensidade de luz polarizada linearmente vertical e horizontal, S_2 fornece a diferença de intensidade de luz polarizada linearmente -45° e $+45^\circ$ e, finalmente, S_3 a diferença de intensidade de luz polarizada circularmente à esquerda e à direita. Para se obter os parâmetros de Stokes utiliza-se o método da análise de Fourier com uma placa quarto de onda¹ giratório $\lambda/4$ e um polarizador linear P_L fixo, como mostrado na figura 2.3.1.

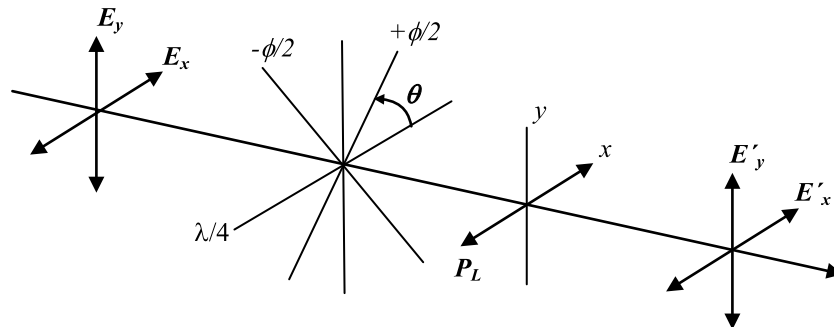


Figura 2.3.1. Esquema de propagação de uma onda eletromagnética e a medida dos parâmetros de Stokes utilizando uma placa quarto de onda $\lambda/4$ que é rodada por um ângulo θ e um polarizador P_L linear (horizontal) [13, 23].

A partir da configuração da fig. 2.3.1 é possível relacionar a intensidade do campo emergente (E'_x e E'_y) com os parâmetros de Stokes do campo incidente (E_x e E_y) através da seguinte equação [13, 23]:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A + B \sin(2\theta) + C \cos(4\theta) + D \sin(4\theta)] \quad (2.3.2)$$

¹ O quarto de onda é um retardador e consiste em um dispositivo óptico que altera o estado de polarização de uma luz que viaja através dele. Convertendo a luz polarizada linearmente em luz polarizada circularmente e vice-versa.

onde, para um polarizador com eixo de transmissão na horizontal (eixo x), têm-se:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, B = -S_3, C = \frac{S_1}{2} e, D = \frac{S_2}{2}, \quad (2.3.3)$$

ou, para um polarizador com eixo de transmissão na vertical (eixo y), têm-se:

$$A = S_0 - \frac{S_1}{2}, B = S_3, C = -\frac{S_1}{2} e, D = -\frac{S_2}{2}. \quad (2.3.4)$$

A equação (2.3.2) é uma série de Fourier truncada, com um termo constante A , um termo com frequência dupla (B) e dois termos com frequências quádruplas (C e D). Como a eq. 2.3.2 é uma série de Fourier, ela admite uma única solução para os parâmetros A , B , C e D , o que é de grande vantagem pois pode-se obter os parâmetros de Stokes de maneira precisa [13]. É possível também, obter o grau de polarização P a partir dos parâmetros de Stokes, para a luz emergente, que é dado da seguinte forma [13, 23]:

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}. \quad (2.3.5)$$

Além disso, segundo Alliprandini [13] é possível obter a partir dos parâmetros de Stokes o fator de assimetria, g , e o dicroísmo circular. Através desses fatores é possível identificar informações completas sobre a quiralidade das moléculas que compõem o material. É possível notar a grande eficiência da EE sobre as demais técnicas, como relatado por Alliprandini [13]:

"...a elipsometria de emissão permite inferir tanto a respeito do ordenamento molecular como nos processos de transferência de energia, estudar transição de fase de materiais luminescente, verificar a anisotropia de emissão destes materiais e descrever completamente o estado de polarização da luz emitida. Desse modo, apenas com uma técnica teremos boa caracterização completa do material luminescente."

Portanto, é possível manipular os parâmetros de Stokes de forma a estudar determinada propriedade do material. Outro fator obtido através dos parâmetros de Stokes é o fator de anisotropia r e, da forma como abordado aqui, é inédito. Para calcular o fator de anisotropia em função dos parâmetros de Stokes, primeiro é necessário escrevê-los como função das intensidades do campo elétrico, tal como descrito a seguir [13, 23]:

$$\begin{aligned} S_0 &= E_{ox}^2 + E_{oy}^2 \\ S_1 &= E_{ox}^2 - E_{oy}^2 \\ S_2 &= 2E_{ox}E_{oy} \cos \delta \\ S_3 &= 2E_{ox}E_{oy} \sin \delta. \end{aligned} \quad (2.3.6)$$

Considerando que a componente y está na direção do referencial do laboratório e que x está na direção horizontal neste referencial e que $E_{ox}^2 = I_{0x}$ e $E_{oy}^2 = I_{0y}$, onde I_{0i} é a

intensidade do feixe na direção i . Agora considere que uma amostra é excitada com um feixe na direção y , assim é possível obter $E_{ox}^2 = I_{\parallel,\perp}$ e $E_{oy}^2 = I_{\parallel,\parallel}$, onde $I_{\parallel,\perp}$ se refere à emissão na direção perpendicular (\perp) devido à excitação na direção paralela (\parallel). Então as duas primeiras equações do conjunto de equação 2.3.6 podem ser reescrito como:

$$S_0 = I_{\parallel,\perp} + I_{\parallel,\parallel} \quad (2.3.7)$$

$$S_1 = I_{\parallel,\perp} - I_{\parallel,\parallel} \quad (2.3.8)$$

então, somando-se e subtraindo as equações 2.3.7 e 2.3.8, obtêm-se:

$$S_0 + S_1 = 2I_{\parallel,\perp} \quad (2.3.7)$$

$$S_0 - S_1 = 2I_{\parallel,\parallel}. \quad (2.3.8)$$

Da equação convencional que determina o fator de anisotropia r^I , que é dada por [2, 10, 13]:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - I_{\parallel,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2I_{\parallel,\perp}}. \quad (2.3.9)$$

pode-se obter com o auxílio das equações 2.3.7 e 2.3.8, o fator de anisotropia em função dos parâmetros de Stokes, que é dado por [10]:

$$r = \frac{-2\frac{S_1}{S_0}}{3 + \frac{S_1}{S_0}}. \quad (2.3.10)$$

A grande vantagem da utilização da equação 2.3.10 em relação à tradicional (2.3.9) é que neste caso é desnecessário considerar o fator de correção relacionado aos componentes ópticos do sistema, tal como fendas e a grade de difração². Além disso, corrobora com a consolidação da EE como uma técnica para o estudo de propriedades fotofísicas de materiais luminescente.

¹ O cálculo do parâmetro de anisotropia de forma convencional é tratado no anexo II.

² Ver Anexo I.

3 - Materiais e Métodos

Este capítulo descreve a síntese e obtenção das amostras (filmes) dos materiais utilizados neste trabalho. Subsequentemente, são mostradas as técnicas experimentais para a caracterização de tais materiais. Nas seções 3.1 e 3.2 são descritos os materiais, as respectivas sínteses e os métodos de deposição em filmes poliméricos para os polímeros PPV/DBS e P3OT. No entanto, a síntese do LAPPS37 foi realizado pelo Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da Universidade Federal do Paraná pela Dra. Paula C. Rodrigues sob supervisão da Profa. Dra. Leni Akcelrud e, aqui é apresentado apenas a deposição dos filmes. Na seção 3.3 são mostrados as técnicas pelas quais os materiais foram caracterizados.

3.1. Materiais

3.1.1. PPV

Nas décadas de 80 e 90 o PPV (Fig. 3.1.1) e seus derivados foram extensivamente estudados, na busca de filmes finos poliméricos de alta qualidade morfológica [2]. Para isso, foi desenvolvida uma rota de síntese alternativa para o PPV pois esse em sua forma conjugada não é solúvel em solventes orgânicos, o que dificulta o seu processamento em forma de filmes finos. Uma rota de síntese do PPV desenvolvida para que este seja processável em forma de filme, é a rota muito conhecida na literatura chamada de *rota do precursor solúvel* [2, 13, 48-50]. Assim é possível obter o PPV, através de um tratamento térmico do polímero precursor à uma temperatura elevada (~ 300 °C). Outra abordagem, onde se modifica o polímero precursor a partir de uma mistura em solução contendo íons de ácido forte, o que permite uma conversão térmica a uma temperatura mais baixa diminuindo, assim, os defeitos estruturais e melhorando a morfologia dos filmes finos [2, 26].

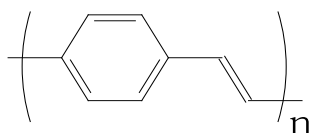


Figura 3.1.1. Estrutura química do PPV.

O PPV, por sua vez, se tornou um polímero muito utilizado devido as suas características optoeletrônicas. O maior avanço no interesse do estudo do PPV se deu no início da década de 90 com o trabalho de Burroughes e colaboradores [27], que desenvolveram o primeiro diodo emissor de luz a base de um polímero conjugado, no caso, o PPV. Sendo assim, tornou-se um material de referência no estudo de fundamentos básicos, ou seja, deposição em forma de filmes finos [27, 48], propriedades fotofísicas [2, 11, 14, 24, 25, 27, 51], efeitos de interface substrato/polímero [3, 52-56], por exemplo.

Burroughes e colaboradores [27] mostraram que *"a resposta do diodo a excitação eletrônica não é linear e que a injeção de um par elétron-buraco na cadeia principal pode levar a um estado excitado auto-localizado, o qual pode decair radiativamente, o que sugere a possibilidade de usar esses materiais em dispositivos eletroluminescentes"*. Essa afirmação, instigou uma grande busca e um incessante estudo nas propriedades ópticas e eletrônicas do PPV e, principalmente, na busca de novos materiais afim de se buscar melhoras em tais propriedades [8, 15, 24, 57].

Com o intuito de investigar propriedades fundamentais que podem auxiliar na busca de novos materiais poliméricos para a construção de dispositivos, neste trabalho foram estudado filmes finos de PPV, principalmente no que diz respeito a efeitos de interface substrato/polímero e algumas propriedades ópticas que se relacionam com a morfologia e com a técnica de deposição.

3.1.2. P3AT

Entre a grande variedade de polímeros condutores, os poli(3-alkiltiofenos) (P3ATs), cuja a estrutura é apresentada na Fig. 3.1.2a, vem sendo objeto de muitas pesquisas nas últimas décadas. O interesse neste polímero é devido a sua solubilidade e outras características como: eletrocromismo [31], termocromismo [38], solvatocromismo [38, 58] e luminescência [6, 7, 28], entre outras. Basicamente, os P3ATs são derivados do politiofeno (PT) (Fig. 3.1.2b). O PT resulta da polimerização do tiofeno (monômero), um anel heterocíclico de enxofre [59]. Já o monômero precursor dos P3ATs, o 3-alkiltiofeno, é

também constituído de um anel de tiofeno, porém com o grupo alquil ligado na posição 3 do anel (Fig. 3.1.2a). As alquilas [39] são descritas da seguinte forma, C_nH_{2n+1} , onde C é o elemento químico carbono, H o elemento químico hidrogênio e n representa o número de carbonos que compõe a molécula.

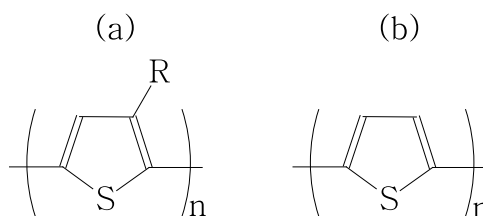


Figura 3.1.2. Estrutura química: (a) dos P3ATs, onde R representa a cadeia alquílica, dado por C_nH_{2n+1} , e (b) do PT [6].

Desta maneira é possível notar que os P3ATs se diferenciam através do número de carbonos na cadeia alquílica. Como exemplos, o P3AT com menor cadeia alquílica possível, o poli(3-metiltiofeno) (P3MT), tem um átomo de carbono na cadeia alquílica. O P3AT com cadeia alquílica considerada longa, o poli(3-docosiltiofeno) (P3DCT) tem vinte e dois átomos de carbono na cadeia alquílica [37].

O poli(3-octiltiofeno) (P3OT), composto estudado neste trabalho, pertence à classe dos P3ATs e foi sintetizado pela primeira vez em 1986 por Elsenbauer e colaboradores [60]. Desde então suas características vem sendo estudadas por diversos grupos de pesquisa. O P3OT pode ser obtido por síntese química ou eletroquímica a partir da oxidação do monômero 3-octiltiofeno (3-OT) (Fig 3.1.3a) [31, 53, 54]. O P3OT, Fig. 3.1.3b, é considerado um P3AT de cadeia alquílica curta com oito átomos de carbonos na cadeia alquílica [61].

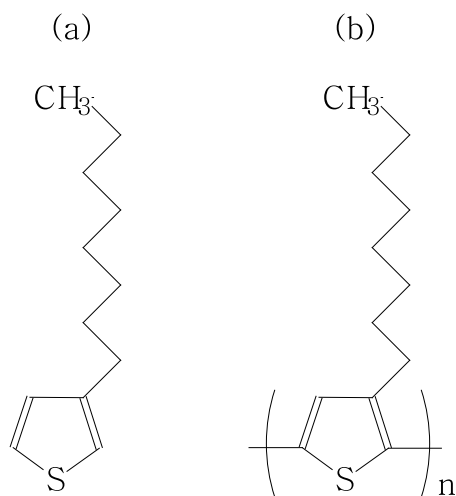


Figura 3.1.3. (a) Forma estrutural do monômero 3-OT. (b) Forma estrutural da cadeia polimérica do P3OT, representada por um mero que se repete ao longo da cadeia [6].

Os P3ATs apresentam um “*gap*” em torno de 640 nm [37, 39]. É interessante observar que o “*gap*” independe da cadeia alquílica, pois a cadeia alquílica não é conjugada, fazendo com que a recombinação dos portadores excitados só ocorra na cadeia principal. No entanto, a intensidade da banda de emissão está diretamente relacionada com a cadeia alquílica, pois quando a cadeia alquílica é maior, maior será a separação entre as cadeias principais e menor será transferência de portadores excitados entre as cadeias [37]. Um outro ponto importante quando se trata da banda de emissão é o seu comportamento anômalo com a temperatura [39].

Este trabalho tem por objetivo investigar a polarização na emissão de filmes finos de P3OT por síntese eletroquímica. O P3OT, assim como os P3ATs, apresenta o “*gap*” em torno 640 nm. No entanto, a síntese eletroquímica propicia o crescimento do P3OT com cadeias mais curtas [7] fazendo com que o *gap* destes filmes permaneçam entre 580 e 610 nm. Para tanto, foi necessário estudar as características estruturais e algumas propriedades ópticas mediante o emprego de diversas técnicas espectroscópicas, tais como: Espectroscopia de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier, Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível, Espectroscopia de Fotoluminescência e Elipsometria de Emissão.

3.1.3. LaPPS 37

Um caso importante de transferência de energia em sistemas poliméricos conjugados surge na análise e interpretação da fotofísica na configuração doador-aceitador (DA). Estes são caracterizados pela presença de grupos com diferentes afinidades eletrônicas formando um típico sistema DA, o qual favorece o processo de separação de carga [62]. Com o interesse em investigar e quantizar a transferência de energia em um sistema DA, foi estudado a fotofísica da estrutura DA do poli [9,9' – octil - 2,7 – fluorenoilenovinileno – alt - 4',7' - (di - 2,5 - tienil) - 2',1',3' benzotiadiazol] (LaPPS37), cuja estrutura química está presente na Fig. 3.1.4.

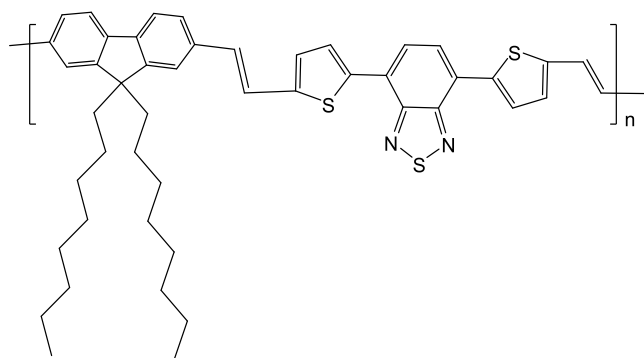


Figura 3.1.4. Estrutura química do LaPPS37 [63].

A interação entre o grupo aceitador (fluoreno) e um doador (tiofeno) [5] facilita a separação de carga foto-induzida em dispositivos fotovoltaicos. Entretanto, a estrutura DA permite o ajuste dos níveis de energia, com variação sistemática na estrutura eletrônica do polímero. A origem da dupla banda de absorção por vezes encontrados nos polímeros semicondutores são estudadas em termos do conceito "doador-aceitador" [62]. Dados publicados de estudos experimentais e teóricos confirmam que a primeira banda na estrutura DA é relacionada a transição $\pi \rightarrow \pi^* + 1$, caracterizando o complexo DA e a segunda banda, de menor frequência, corresponde à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo cromóforo da cadeia. Este esquema do sistema DA é aceito em termos qualitativos [64-67], no entanto, a extensão que isso ocorre nas bases quantitativas ainda não é bem conhecido.

3.2. Síntese

3.2.1. Síntese do PPV/DBS

O poli(*p*-fenilenovinileno)-dodecilbenzenosulfônico (PPV/DBS) foi sintetizado de acordo com a referência [26]. A rota da síntese envolve a troca do contraíon Cl do polímero precursor, o poli(cloreto de xilideno tetrahidrotiofeno) (PTHT), pelo sal de sódio ácido dodecilbenzenosulfonado (DBS) como contraíon. A incorporação do DBS permite que o PPV seja sintetizado a temperaturas menores que as convencionais ($\sim 110^\circ\text{C}$) [2]. O processo de conversão térmica do PPV está esquematizado na Fig. 3.2.1. A vantagem deste procedimento é a produção de filmes poliméricos com menos defeitos estruturais e maiores comprimentos de conjugação [2].

A figura 3.2.1 mostra também que o PPV pode ser obtido através de uma conversão térmica, na qual o PTHT é submetido a uma etapa de eliminação do grupo lateral tetrahidrotiofeno, como mostrado, reação (i). Porém, neste trabalho, foi usado uma rota alternativa a partir do polímero precursor (1) com a adição do DBS (reação (ii)), possibilitando que a temperatura de conversão do PPV seja moderadamente menor, 110°C , causando menores defeitos estruturais no polímero [2, 10, 26].

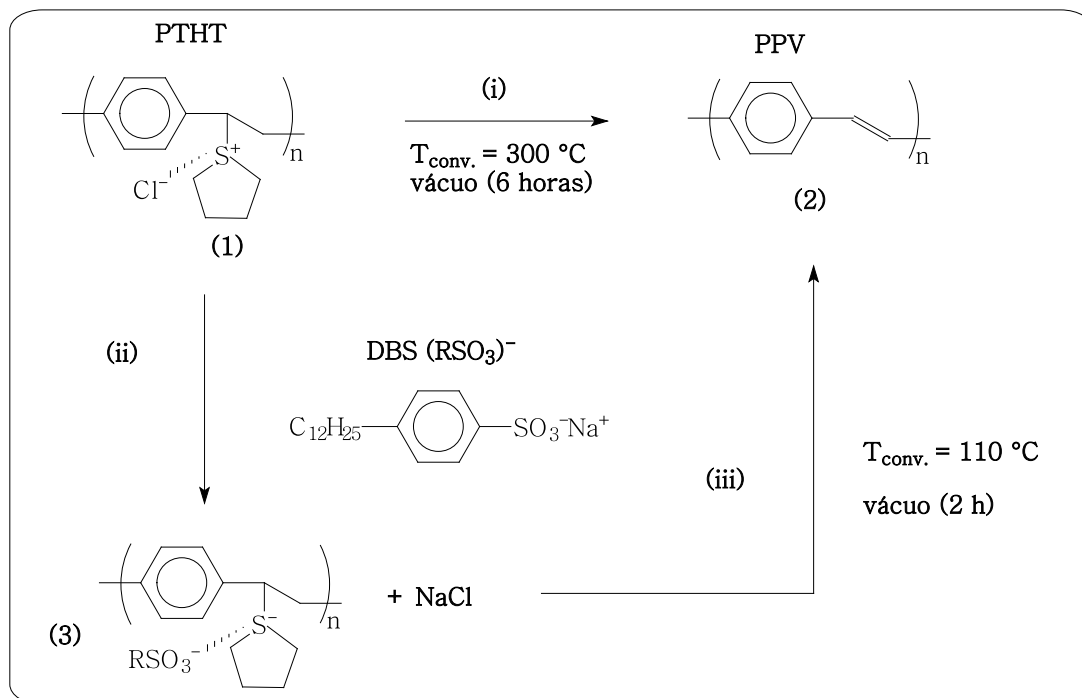


Figura 3.2.1. Esquema do processo de conversão do PPV à baixa temperatura. (i) Rota convencional de tratamento térmico para a obtenção do PPV, (ii) adição do DBS ao PTHT, (iii) processo de eliminação do grupo de saída tetrahidrotofeno complexado com o contra-íon DBS a baixas $\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ em tempos menores, $\sim 30\text{ min}$ [2, 13, 26].

3.2.1-1. Os filmes de PPV/DBS

Os filmes poliméricos de PPV/DBS foram obtidos através da rota mostrada por Marletta et al. [26] e preparados através da técnica de automontagem *Layer-by-Layer* (LbL) (Fig. 3.2.2), a qual é um caminho alternativo para a obtenção de filmes ultrafinos de polímeros conjugados com um alto grau de ordem. Uma vantagem da utilização da técnica LbL é a possibilidade de produção de heteroestruturas poliméricas permitindo a possibilidade de realizar-se uma engenharia supramolecular onde efeitos de dimensionalidade e propriedades elétricas dos materiais são controlados. Além de permitir uma incorporação seletiva de camadas poliméricas ao longo da direção do crescimento de filmes ultrafinos. Além do mais, proporciona através das mudanças das propriedades físico-químicas, tais como força iônica e pH dos materiais estudados, um controle da espessura das camadas depositadas, ou quantidade de material adsorvida [2].

No caso particular de polieletrólitos, filmes espessos podem ser obtidos através da técnica de auto-montagem (*self-assembly*) ou *Layer-by-Layer*, a partir do esquema apresentado na Fig. 3.2.2. O substrato é previamente tratado e submerso por um tempo pré-determinado (t_1) na solução (a) contendo o polícatións. Em seguida é lavado em água ultrapura (Milli-Q). Este procedimento é repetido utilizando a solução (b) com o poliânion por

tempo pré-determinado (t_2), secando-o em seguida com um fluxo de nitrogênio gasoso. No final destes dois passos é obtida uma camada dupla (bicamada) que pode ser repetida até atingir a espessura desejada [2].

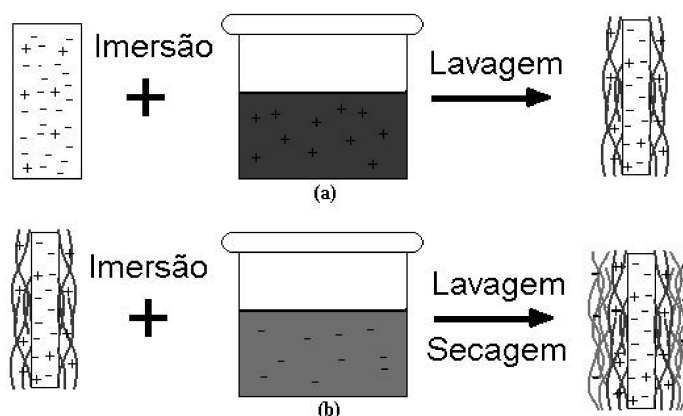


Figura 3.2.2 Esquema da formação dos filmes LbL. No final do ciclo tem-se a formação de uma bicamada com espessura controlada a partir do tempo de imersão nas soluções [2].

Os filmes foram depositados em substratos de vidro BK7. A concentração da solução de PTHT e da solução de DBS¹ [68] foram de 10^{-2} M. Os filmes foram produzidos com 5, 25, 50 e 75 bi-camadas e termicamente convertidos (T_c) a 110 °C (L) e 230 °C (H) durante 2 h sobre vácuo (10^{-2} Pa). Os filmes de PPV/DBS estão rotulados na Tab. 3.2.1.

Tabela 3.2.1. Rótulos para os filmes de LbL PPV/DBS em função do número de bicamadas (NC).

NC	$T_c = 110\text{ °C}$	$T_c = 230\text{ °C}$
05	L05	H05
25	L25	H25
50	L50	H50
75	L75	H75

3.2.2. Síntese Eletroquímica do P3OT

3.2.2-1. Reagentes químicos

O monômero 3-octiltiofeno ($C_{12}H_{20}S$) foi comprado da Acros-Organics - 94%, assim como o Tetrafluorborato de tetraetilamônio ($((C_2H_5)_4NBF_4)$ - 99% e Perclorato de Lítio

¹ É possível adotar uma outra rota na conversão do PPV. Afim de se estudar a transferência de energia em copolímeros, substituindo-se o DBS pelo azocorante *Congo Red* *azodye* (Vermelho do Congo) [54].

(LiClO₄) - 99%. Todos esses reagentes foram usados sem purificação adicional. Já a acetonitrila (Vetec (CH₃CN) - 99.5%), usada como eletrólito, foi tratada em peneira molecular para a retirada do excesso de umidade.

3.2.2-2. Polimerização eletroquímica

Uma cela com três eletrodos foi montada, de modo que é possível controlar a atmosfera, conforme mostra a Figura 3.2.3b. Como atmosfera inerte foi usado Argônio gasoso. Um substrato de FTO (Fluorine Tin Oxide) com condutividade de $19 \Omega \cdot \text{m}^{-2}$ foi usado como eletrodo de trabalho e uma placa de platina como eletrodo auxiliar (EA). Os potenciais foram determinados em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl/solução (eletrólito suporte + acetonitrila seca). A polimerização se deu através de um Potenciostato/Galvanostato EG&G PAR 273A controlado por um microcomputador. O esquema do aparato experimental é apresentado na figura 3.2.3a.

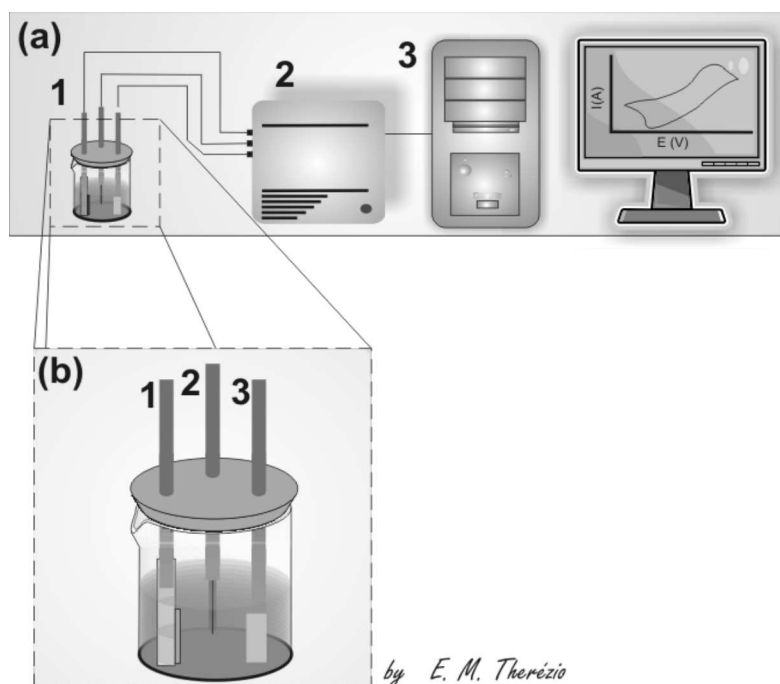


Figura 3.2.3. (a) Instrumentação utilizada na eletroquímica: 1) cela eletrolítica, 2) potenciostato e 3) computador para a aquisição e controle dos dados. (b) A cela eletrolítica que é composta por: 1) eletrodo de trabalho, neste caso um substrato de FTO, 2) eletrodo de referência, composta por Ag/AgCl/Solução eletrolítica e 3) eletrodo auxiliar, que é um eletrodo de platina [6].

A síntese eletroquímica para o P3OT ocorre por um mecanismo análogo ao proposto por *Roncali* [59] para heterocíclicos de cinco membros. Os politiofenos e seus derivados são geralmente eletrodepositados na presença de ânions pouco nucleofílicos derivados de ácidos

fortes, tais como ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- e AsF_6^- , associados a cátions lítio ou tetra-alkilamônio. A natureza do ânion influencia fortemente a morfologia, a estrutura e as propriedades eletroquímicas do polímero [30, 59, 69]. Neste trabalho o P3OT foi eletrodepositado na presença de dois desses ânions: o ClO_4^- e o BF_4^- .

Conforme mostrado na Fig. 3.2.4, é esperado que a cadeia polimérica do P3OT apresente, além da estrutura benzênica (Fig. 3.2.4a), a formação de estruturas quinônicas (Fig. 3.2.4b) estáveis. A formação da estrutura quinônica ocorre se for associado ao polímero um ânion, aqui chamado de contraíon, provocando uma mudança estrutural na cadeia polimérica. Essa associação é denominada de dopagem. No entanto, essa associação pode acontecer de diversas maneiras, como as apresentadas na Fig. 3.2.5¹. Na Fig. 3.2.5a é esquematizada a associação do contraíon ClO_4^- com um átomo de carbono na posição 2 ou 5 do anel tiofênico, que se dá através da interação colombiana entre o contraíon e a forma radical cátion do polímero. Porém, como no crescimento o filme polimérico está sempre sobre a ação de um potencial, também são possíveis estruturas na forma de dicátion (Fig. 3. 2.4b). Outra provável interação do contraíon com a cadeia polimérica é com o átomo de enxofre do anel tiofênico (Figs. 3.2.5c e 3.2.5d). Dessa forma, essa interação faz com que os hidrogênios que seriam liberados na solução continuem na cadeia polimérica.

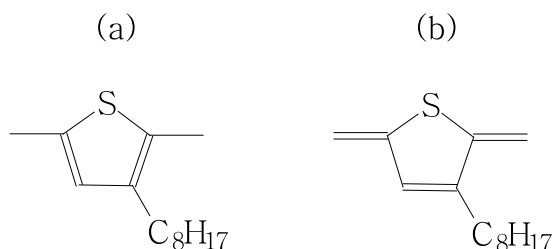


Figura 3.2.4. (a) Estrutura benzênica e (b) estrutura quinônica do P3OT.

A polimerização do monômero foi realizada continuamente através da técnica de cronocoulometria² (CC), limitando o crescimento do filme por uma carga de 80 mC. Os filmes foram crescidos utilizando 0.05 mol.L⁻¹ de monômero com diversas concentrações do eletrólito de suporte (ES) em acetonitrila, sendo separado em dois grupos conforme mostrado na tabela 3.2.2. Os filmes permaneceram e foram caracterizados na forma dopada [6, 7].

¹ Na Fig. 3.2.4 é mostrado a associação com o ânion ClO_4^- , porém para o ânion BF_4^- o esquema é análogo.

² Técnica eletroquímica de potencial controlado.

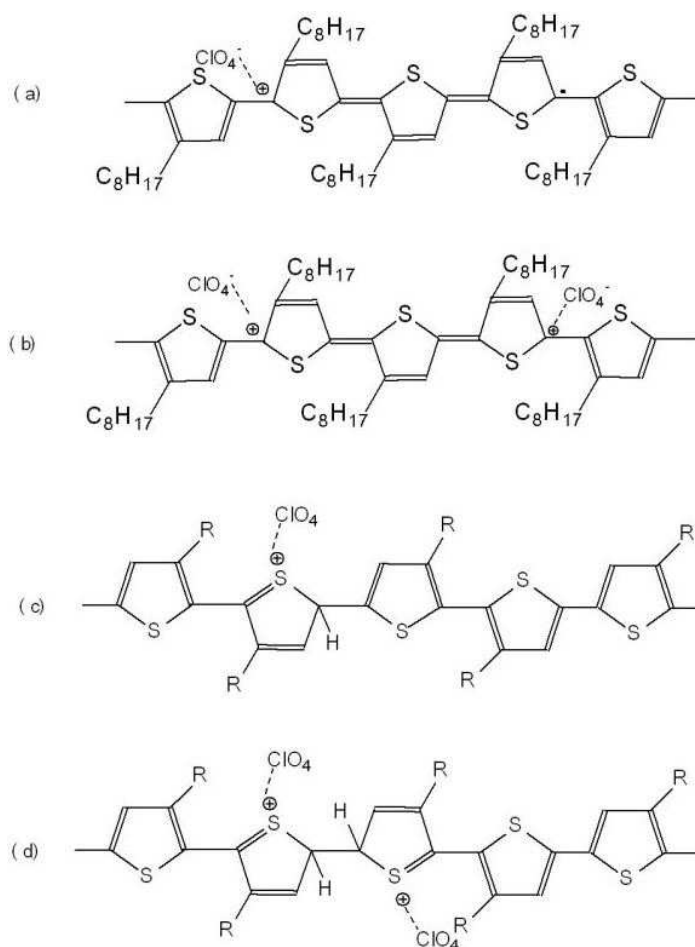


Figura 3.2.5. Esquema das prováveis estruturas do P3OT na forma dopada com ClO_4^- ; a dopagem é análoga para o ânion BF_4^- . Formação de (a) radical cátion e de (b) dicátion com a dopagem através da interação do ânion (também chamado de contra-íon) com o átomo de carbono. Formação de (c) radical cátion e de (d) di-cátion com a dopagem através da interação do ânion com o átomo de enxofre. Nas Figs. (c) e (d) R representa a cadeia alquílica [6].

Tabela 3.2.2. Nomenclatura para as amostras de P3OT em relação a concentração do eletrólito de suporte (ES).

Concetração do ES na solução (mol.L^{-1})	Amostras (Filmes)	
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$	LiClO_4
0,025	BF025	Li025
0,050	BF050	Li050
0,075	BF075	Li075
0,100	BF100	Li100
0,125	BF125	Li125
0,150	BF150	Li150
0,175	BF175	Li175

A Figura 3.2.6 mostra a resposta eletroquímica durante o passo de potencial no experimento de cronocoulometria para a obtenção dos filmes de P3OT. As curvas correspondem a carga elétrica Q relacionadas a maior (0,175 mol.L⁻¹) e a menor (0,025 mol.L⁻¹) concentração de ES ((C₂H₅)₄NBF₄ e LiClO₄), baseados na equação integrada de Cottrell [70-72] (eq. 3.2):

$$Q = \frac{2nFAD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{1/2}} t^{1/2} \quad (3.2.1)$$

Na equação 3.2.1, Q é a carga, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo, D é a difusão, C é a concentração do monômero e, t é o tempo de reação. Existe uma dependência linear, observada depois de um progresso no tempo, tal como a 16 s para a amostra BF025. Outra possível razão para a dependência não linear, no estágio inicial de crescimento do filme polimérico, é a modificação da superfície do eletrodo na qual *clusters* poliméricos começam a cobrir a superfície do eletrodo aleatoriamente [30]. Com o aumento do tempo, a polimerização leva a um completo recobrimento da superfície do eletrodo, mudando a velocidade de crescimento e, conseqüentemente, a corrente elétrica.

Experimentos preliminares indicam que 80 mC.cm⁻² são suficientes para obter filmes de P3OT com características físicas apropriadas para realizar as medidas de espectroscopia óptica, tais como a absorção UV-Vis, PL e EE, em contraste a 300 mC.cm⁻² obtidos por Micaroni e DePaoli [30]. Os dados de CC também mostram o tempo necessário para processar os filmes, o qual depende da natureza e concentração do ES (veja o tempo total na Figura 3.2.6 para cada amostra). Quando a concentração de ES aumenta, o tempo de síntese diminui, necessitando de 19,3 s para o filme Li025 e 6,7 s para o filme Li 175. Se a concentração de ES é alta (>0.1 mol.L⁻¹), o crescimento dos filmes poliméricos não depende significativamente da natureza do ES, provavelmente porque a resistência ôhmica da solução diminui e o processo começa a ser controlado pela difusão do monômero. Então, as condições de Cottrell (Eq. 3.2.1) são alcançadas nos filmes de maiores concentrações, os quais, apresentam tempo de deposição aproximadamente igual a 7,6 s.

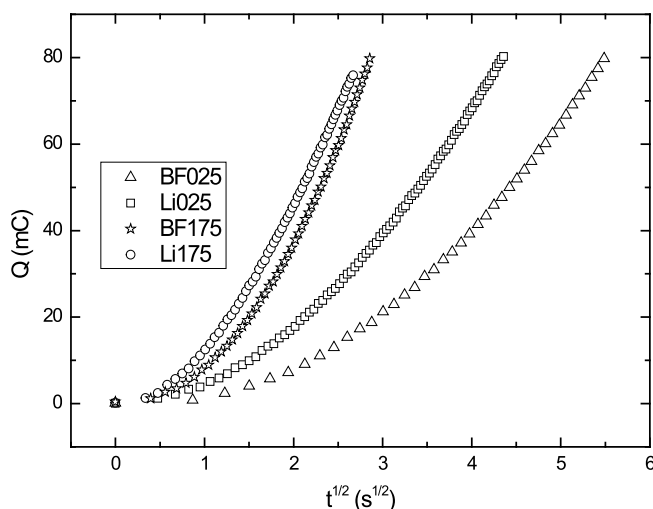


Figura 3.2.6. Curva de $Q(\text{mC})$ versus $t^{1/2}(\text{s}^{1/2})$ (resposta eletroquímica) para os filmes de P3OT sintetizados por CC.

Com o uso da CC para o crescimento dos filmes de P3OT, espera-se que os filmes permaneçam dopados. No entanto, os filmes de P3OT dopados tendem a desdopar-se parcialmente sobre efeitos de temperatura e atmosfera [73]. Desta maneira é observada uma desdopagem parcial no filme polimérico. Contudo, a presença dos contra-íons na estrutura do filme polimérico é de fundamental importância para que se possa entender a emissão polarizada destes filmes eletroquimicamente sintetizados. Resultado observado nos espectro de FT-IR, onde aparecem as principais bandas associadas aos contra-íons.

3.2.3. Os filmes de LaPPS 37

3.2.3-1) A Síntese

A síntese do LaPPS37 foi realizada no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa da Universidade Federal do Paraná pela Dra. Paula C. Rodrigues sob supervisão da Profa. Dra. Leni Akcelrud [63]. Os compostos químicos usados foram todos comprados da *Aldrich* e usados como recebidos, com purificações adicionais quando necessário.

O LaPPS37 foi preparado usando uma combinação das reações Suzuki e Wittig (Fig. 3.2.6). O composto (3) foi preparado seguindo o método descrito na referência [74] e o monômero de dialdeído foi sintetizado de acordo com os procedimentos descritos na referência [75].

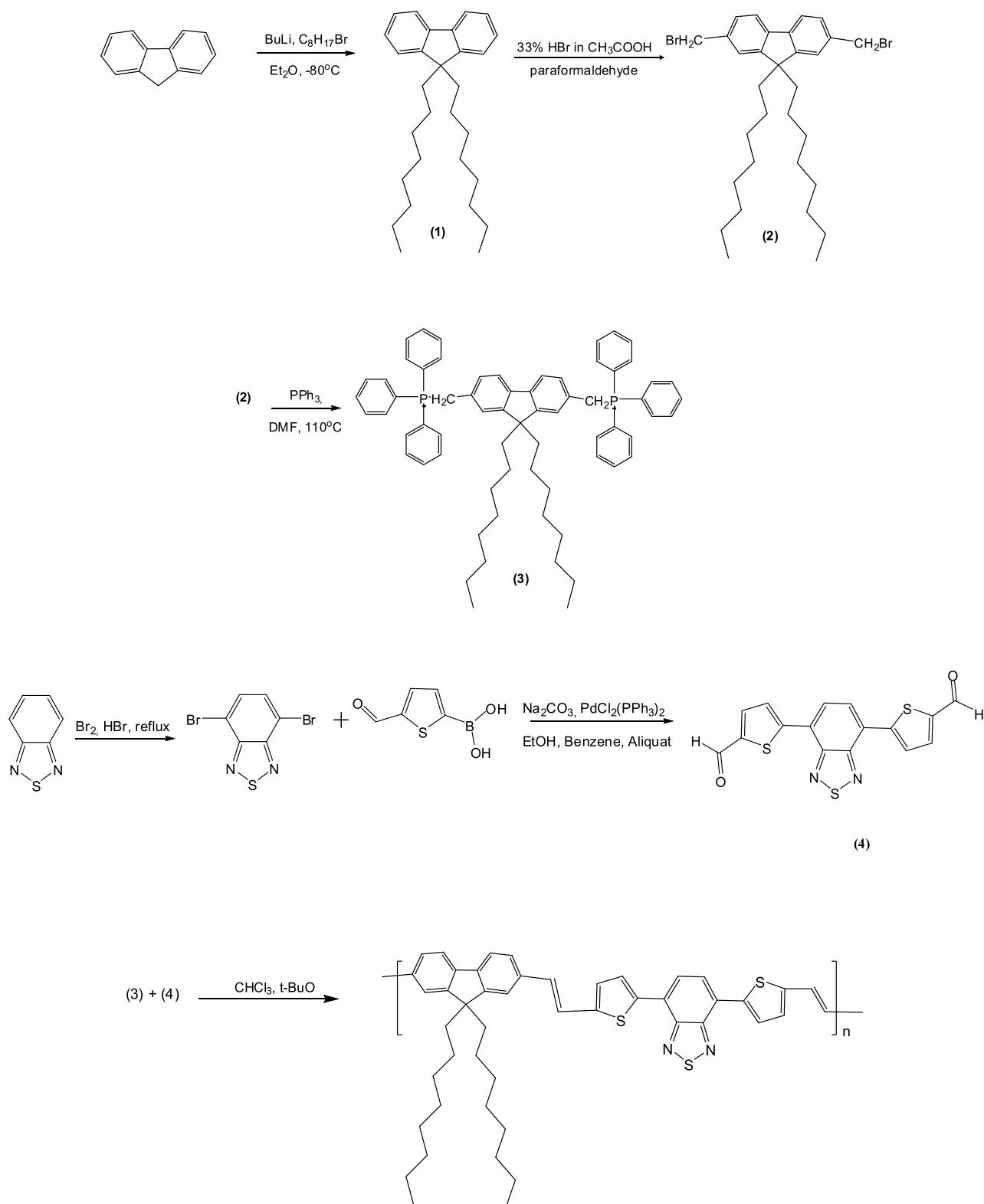


Figura 3.2.7. Rota esquemática para a síntese do LaPPS37 [63].

A polimerização segue da seguinte maneira: em um balão foram adicionados 1,7 mmol de 2,7-bis[(p-trifenilfosfonio) metil]-9,9'-dioctilfluoreno (3) e 1,7 mmol de 5,5'-(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diyl)ditiófen-2-carbaldeído (4), sob uma atmosfera de argônio.

Para a mistura, uma solução de *t*-BuOK em etanol anidro (8,5 mmol) foi adicionado e a reação prosseguiu por dois dias a temperatura ambiente. Depois, 5 mL de HCl a 5% foi adicionado e o polímero foi precipitado, derramando a mistura em excesso de metanol. O polímero foi re-precipitado com CHCl₃/metanol; as impurezas e oligômeros foram eliminados por extração Soxhlet.

3.2.3-2) Os Filmes poliméricos de LaPPS37

Os filmes *cast* foram obtidos gotejando 100 µL de LaPPS37 (0,5 mg em 5,0 mL de Tolueno) sobre uma placa de quartzo (1x2 cm²), cuidadosamente lavada e enxaguada com água ultra pura e tolueno, secando-a com um fluxo de argônio.

3.3. Métodos

3.3.1. Absorção e Absorção Polarizada

Os espectros de absorção obtidos neste trabalho foram realizados por meio de um espectrômetro UV-VIS 800 XI Femto do Grupo de Espectroscopia de Materiais (GEM) do Instituto de Física desta Universidade (InFis - UFU). O espectrofotômetro detecta a luz transmitida pela amostra, cuja a intensidade é gravada através do sistema de aquisição de dados em um microcomputador. Primeiro, se faz uma varredura do espectro da lâmpada sem amostra, para obter-se uma curva base, em seguida repete-se o experimento com a presença da amostra. Assim, é obtido os espectro com e sem as amostras, $I^0(\lambda)$ e $I(\lambda)$, respectivamente, obedecendo apresentando uma relação linear com a concentração molar e obedecendo à lei de Beer-Lambert (eq. 3.3.1) [13, 18].

$$A(\lambda) = \log \left[\frac{I^0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] \approx \epsilon(\lambda)Lc \quad (3.3.1)$$

onde $\epsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar, c é a concentração molar da espécie absorvente e L é o comprimento percorrido pela luz (ou espessura do meio absorvente). Esta Lei deixa de ser válida, ou seja, a relação entre a absorbância e a concentração deixa de ser linear, quando há a formação de agregados em altas concentrações ou na presença de outras espécies eletroativas. Já para as medidas de absorção polarizada foi introduzido um polarizador de calcita antes da amostra. Assim é feito uma medida para o polarizador com eixo de transmissão na vertical ou com o eixo de transmissão na horizontal.

3.3.2. Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência (PL) ocorre quando um elétron pertencente a uma cadeia polimérica é excitado da banda π para a banda π^* , através da absorção de um fóton de energia igual ou superior à energia que separa o máximo e o mínimo das superfícies de energia potencial da banda π e da banda π^* , respectivamente, o que leva ao surgimento de um buraco na banda π e um elétron na banda π^* . O elétron e o buraco excitados relaxam energia rapidamente, via processos não-radiativos, para o fundo da banda π^* e para o topo da banda π , respectivamente. O elétron e o buraco podem se recombinar e emitir um fóton, de energia igual ou inferior ao do fóton absorvido inicialmente [6, 18]. Para realizar este estudo, foi utilizado o montagem no Laboratório de Espectroscopia do GEM/InFis/UFU, representado na Fig. 3.3.1 onde a fonte de excitação utilizada foi um Laser de Ar^+ (Coherent INOVA 70C).

A Figura 3.3.1 mostra que o feixe de luz monocromática polarizado verticalmente é direcionado por meio de um espelho de alumínio (E) com alta refletividade e por um divisor de feixes (B) até atingir a amostra. A amostra é fixada em um criostato acoplado em um sistema de vácuo composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo-molecular que permite obter pressões da ordem de 10^{-3} Pa. Pressões desta ordem são necessárias para que o sistema de ciclo fechado de Hélio, acoplado ao criostato, permita a obtenção de medidas à temperaturas baixas, fazendo com que a temperatura possa ser variada de aproximadamente 10 K até 300 K. Com o sistema de vácuo também é possível evitar a foto-oxidação comum em filmes poliméricos submetidos à presença da luz. A luminescência da amostra é coletada por um conjunto de lentes (L_1 e L_2) e focalizadas em um espectrofotômetro da *Ocean Optics* USB4000, antes do qual está localizado um filtro RG 490 ou RG 550 (Schott) para eliminar toda radiação espalhada pelo laser. O USB4000 recebe a luz em sua grade de difração e envia um sinal ao microcomputador que processa e exibe o espectro de PL em sua tela.

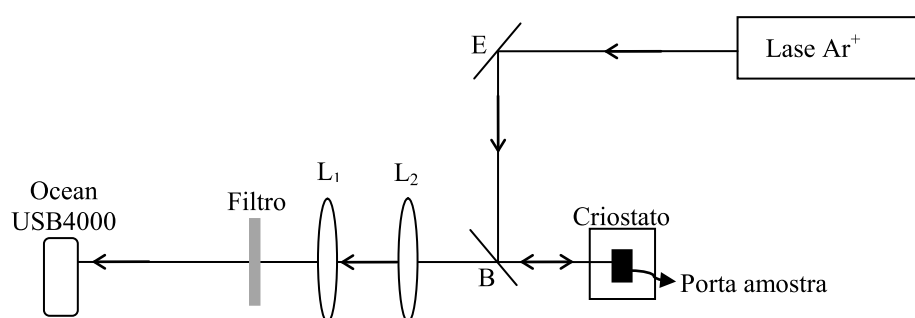


Figura 3.3.1. Esquema resumido do aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia do GEM/InFis/UFU para a obtenção dos espectros de PL, onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas, B é um divisor de feixe e E é um espelho de alumínio.

3.3.3. Fotoluminescência de Excitação

Fotoluminescência de excitação (PLE) é um tipo específico de fotoluminescência e diz respeito à interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. É utilizado em medições espectroscópicas em que a frequência da luz de excitação é variada, e a luminescência é monitorada no comprimento de onda de emissão típicas do material em estudo (λ_d). Picos nos espectros de PLE frequentemente representam linhas de absorção do material. A PLE é um método útil para investigar a estrutura eletrônica do nível de materiais com baixa absorção em função da relação sinal-ruído superior em comparação com medições de absorção. Os Espectros de PLE estudados neste trabalho foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi F-4500 pertencente ao Grupo de Polímeros Bernahrd Gross do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.3.4. A Elipsometria de Emissão

A Figura 3.3.2 apresenta a montagem para a realização do experimento de EE¹, onde, além de serem usados os mesmos equipamentos e arquitetura para a medida de PL, foi adicionado no caminho óptico um polarizador acromático (Newport 430-670 nm) e uma placa quarto de onda acromática (Newport 400-700 nm). Para esta medida, o polarizador (P) é inserido antes do espectrofotômetro e é mantido fixo com seu eixo de transmissão na vertical ou na horizontal. Entre o filtro e o polarizador é inserido a placa retardadora quarto de onda (C), acomodada em um goniômetro que é girada de 0° a 360°, em torno do seu eixo transversal alinhado com o feixe de luz que está direcionado à entrada do espectrofotômetro. A intensidade é obtida para cada passo angular da placa retardadora e gravada pelo sistema de aquisição do espectrofotômetro.

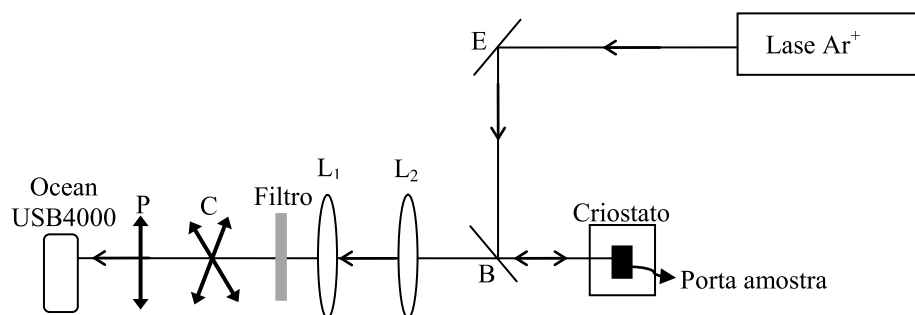


Figura 3.3.2. Esquema resumido do aparato experimental montado no Laboratório de Espectroscopia do GEM para a obtenção da Elipsometria de emissão, onde P é o polarizador fixo, C é a placa retardadora quarto de onda, L_1 e L_2 são lentes biconvexas, B é um divisor de feixe e E é um espelho de alumínio.

¹ Para um conhecimento mais aprofundado da técnica e sua teoria consultar as referências [13-16, 23].

3.3.4. FT-IR

A técnica de espectroscopia de absorção no Infravermelho utilizada neste trabalho trata-se de um método de interferometria e utiliza a ferramenta matemática Transformada de Fourier. A sigla FT-IR, como é geralmente chamada a técnica, deriva do inglês “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”. Por meio desta técnica é possível identificar a composição química de uma amostra através das frequências vibracionais moleculares. A identificação das frequências moleculares permite inferir não só a composição do material, mas o tipo da vibração e as características das ligações moleculares. Estes dados irão auxiliar no entendimento da estrutura polimérica do P3OT (seção 4.3). As amostras de P3OT utilizadas para realizar as medidas de FT-IR foram retiradas dos substratos de FTO e dissolvidas em KBr¹ (brometo de potássio) formando uma solução sólida. Depois a mistura foi prensada em forma de pastilhas cilíndricas em um prensa hidráulica com aproximadamente uma pressão de 3 toneladas/cm².

O espectrômetro de FT-IR Nicolet Nexus 470 usado neste trabalho pertence ao Grupo de Polímeros Bernahrd Gross do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, o qual basicamente contém três componentes: 1) uma fonte infravermelha que emite na região conhecida como infravermelho médio e que corresponde às frequências das vibrações moleculares ($\sim 4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), 2) um interferômetro de Michelson e 3) um detector que irá coletar o sinal que passou pela amostra. A fonte de radiação infravermelha é constituída de óxidos de terras raras. A radiação infravermelha no FT-IR é produzida quando a fonte é aquecida eletricamente e irá emitir na região entre $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ à 400 cm^{-1} .

3.3.5. AFM - Uma análise estatística²

As medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM³), conduzem a observações de superfícies isoladas com escala de resolução nanométrica [76], onde uma ponta (*tip*) interage com a amostra causando uma deflexão. Deste modo, uma imagem topográfica da superfície é obtida rastreando uma determinada região, usando a força de interação entre a ponta e a amostra como um parâmetro para um sistema eletrônico acoplado. Desde a invenção do AFM, ele tornou-se a ferramenta mais popular na caracterização de superfície, sendo que agora é

¹ O KBr é inerte na região do infravermelho operada pela fonte do espectrômetro.

² Para um melhor entendimento deste método pode ser consultado o capítulo “*Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces*” do livro “*Scanning Probe Microscopy*” (referência [9]). Este livro possui licença *Open Access*.

³ Do inglês *Atomic Force Microscope*.

rotineiramente usado em muitas indústrias e em laboratórios de pesquisa com aplicações em diversas áreas [76].

As imagens de AFM foram obtidas pelo equipamento comercial *NanoScope® IIIa Multimode™ of Digital Instruments*, alocado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Para analisar a topologia da superfície (rugosidade quadrática média (σ_{RMS}) e a espessura) foi usado estatística de primeira ordem [9, 11]. Foi possível também analisar, usando estatística de segunda ordem, o número de picos e o comprimento de correlação lateral. Assim, através da estatística de segunda ordem foi possível correlacionar as alturas dos *clusters* formados e observar uma superfície nanoestruturada para os filmes de PPV/DBS. Estas análises foram feitas com o auxílio do programa elaborado por Costa e colaboradores [77], o SPIA (*Scanning Probe Image Analysis*).

4 - Resultados e Discussões

O estudo das propriedades fotofísicas em polímeros conjugados é um tópico de grande importância em pesquisa atualmente, pois tem como interesse o entendimento das propriedades eletrônicas destes materiais. A fotofísica em polímeros conjugados é um vasto campo com algumas propriedades pouco compreendidas, por exemplo as interações de interface. Ou ainda, devido às grandes mudanças estruturais dos materiais através de uma "engenharia molecular" alterando ao nível molecular [10]. Com base nessa ideia, este capítulo apresenta as propriedades fotofísicas de três polímeros, sendo dois deles muito estudados e divulgados na literatura, o PPV e o P3OT. Nestes polímeros, através de uma abordagem diferenciada, pode-se estudar propriedades fotofísicas básicas (propriedades de morfologia, ordenamento e efeitos de interface) que podem ser aplicadas em novos materiais poliméricos facilitando a sua compreensão. Por fim, foram estudadas as propriedades fotofísicas de um novo polímero, chamado Lapps-37¹. Este, foi desenvolvido no Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa na Universidade Federal do Paraná pela Dra. Paula Cristina Rodrigues e pela Profa. Dra. Leni Akcelrud. O interesse neste polímero se deve a sua propriedade doador-aceitador (DA).

4.1. O PPV

Através do estudo morfológico e fotofísico dos filmes poliméricos de PPV (descritos na seção 3.2) foram propostas condições de otimização para se obter filmes com propriedades anisotrópicas melhoradas. Esta informação é de grande importância para indústria, pois relaciona a polarização de luz na emissão com a estrutura morfológica dos filmes finos. Por exemplo, esse estudo pode ser usado para melhorar e controlar essencialmente a arquitetura molecular de dispositivos orgânicos emissores de luz, ou OLEDs.

Existe uma diversidade de propriedades que podem ser exploradas e que dependem, essencialmente, de processos como o transporte de carga, a formação de éxciton e a recombinação de carga nos polímeros conjugados. Essas propriedades dependem de algumas

¹ Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-2,5-bis-tiofeno-4,5-benzotiadiazol)

características das amostras poliméricas, que incluem peso molecular e a morfologia [78], pois as propriedades ópticas e elétricas podem ser ajustadas através de uma escolha preferencial de grupos funcionais ligados à cadeia principal do polímero conjugado e do método para preparar os filmes poliméricos [78]. No que se refere a esse último, algumas propriedades podem ser controladas ao nível molecular, depositando camadas molecularmente finas sobrepostas utilizando o método LbL [79]. Além disso, os polímeros conjugados podem ser combinados com outros materiais, como nanopartículas metálicas [80] e nanotubos de carbono [81], por exemplo.

Dessa maneira, foi possível realizar uma investigação sistemática das propriedades ópticas e morfológicas dos filmes de PPV/DBS [10, 82], focando nos efeitos da espessura dos filmes e da conversão térmica do PPV.

4.1.1. Absorção

A Figura 4.1.1 mostra os espectros de absorção polarizados¹ na direção paralela ($A_{//}$) e perpendicular (A_{\perp}) à direção de mergulho para todas as amostras de PPV/DBS (tabela 3.2.1). A absorção na direção paralela é mais intensa em todos os casos. A absorção obviamente aumenta com o número de camadas depositadas, ou seja, com o aumento da espessura.

O interessante é que a intensidade relativa da região com comprimento de onda mais baixo (< 400 nm), em comparação com a absorção máxima a 450 nm, é maior para os filmes L05 e H05 (com 5 bicamadas), para ambas polarizações. Considerando o modelo molecular para o PPV com uma distribuição intrínseca de segmentos conjugados e com tamanhos distintos ao longo da cadeia polimérica [83], reduz efetivamente o grau de conjugação [3], ou seja, a densidade dos segmentos de PPV com maior grau de conjugação para filmes com menos de 25 camadas.

Os efeitos de interface do PPV podem ser estimados obtendo a razão dicróica ($\delta = A_{//} / A_{\perp}$) no máximo de absorção, ~ 450 nm (transição $\pi \rightarrow \pi^*$), para todos os espectros da Fig. 4.1.1. Os resultados são mostrados na Tabela 4.1.1. A ordem molecular é grande para os filmes com menores espessuras, ou seja, menor número de bicamadas (< 25 bicamadas) para ambas temperaturas de conversão, e diminui para os filmes com maiores espessuras, indicando que os filmes são mais isotrópicos. Para filmes espessos, δ é maior para filmes convertidos a 110 °C. Este resultado é esperado, pois a transição vítrea do PPV ocorre a

¹ Tomando como direção de referência, a direção de mergulho (*dipping*) na preparação dos filmes, a polarização de excitação do feixe é nomeada como paralela ($A_{//}$) e perpendicular (A_{\perp}) em relação a direção de mergulho.

~ 200 °C [2, 3], portanto uma menor ordem é esperada para filmes convertidos a temperaturas superiores a essa, no caso 230 °C. Estes resultados podem ser comparados a filmes de PPV/DBS de alto ordenamento molecular obtidos pelo método de Langmuir-Blodgett (LB), onde $\delta = 3,6$ [79], inferindo-se que filmes automontados de LbL com poucas camadas e convertidos à $T_c \sim 100$ °C, tornam-se interessantes pois o método usado é de baixo custo e obtém-se ordenamentos com $\delta = 2,3$. A principal diferença está no efeito da mudança de espessura do filme pois, para filmes LB de PPV/DBS a ordem molecular é praticamente independente do número de camadas depositadas.

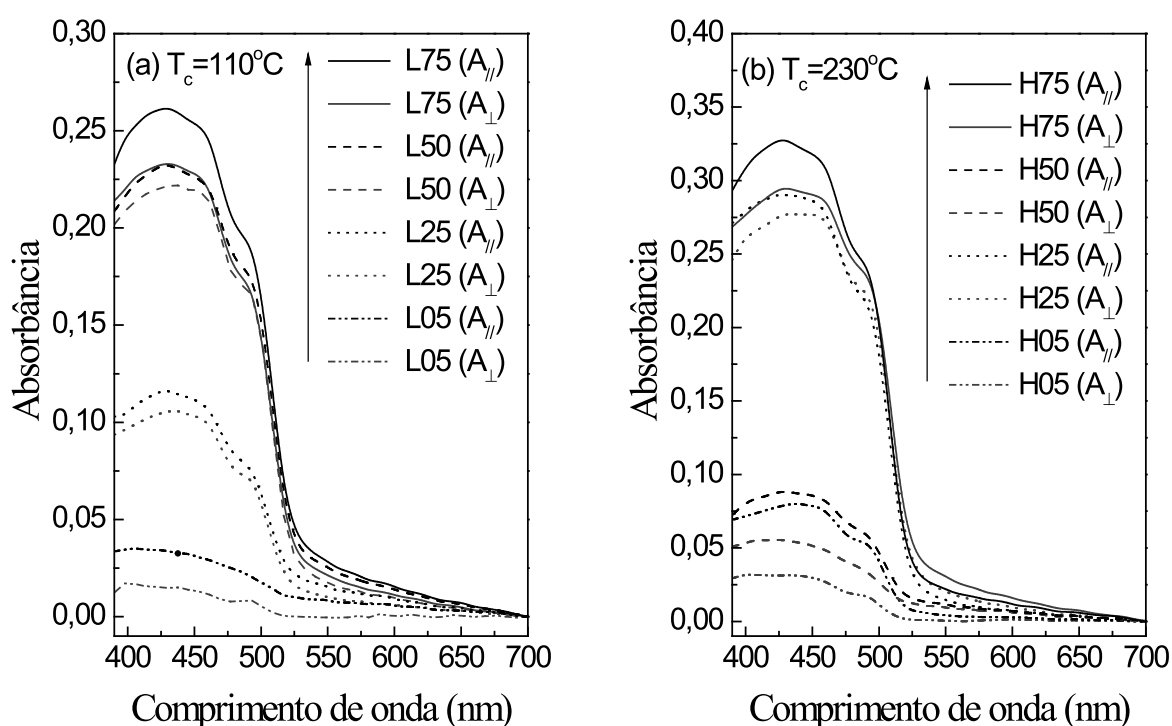


Figura 4.1.1. Espectros de absorção polarizados dos filmes de PPV/DBS, convertidos a (a) 110 °C e (b) a 230 °C em função do número de camadas. A_{\parallel} é a absorção na direção paralela e A_{\perp} é a absorção na direção perpendicular a direção de mergulho (*dipping*) do filme.

Tabela 4.1.1. Razão dicróica para os filmes de PPV/DBS.

Amostras	$\delta \pm 0,02$
L05	2,27
L25	1,06
L50	1,02
L75	1,11
H05	1,73
H25	1,08
H50	1,05
H75	1,11

4.1.2. Elipsometria de emissão

As Figuras 4.1.2a e 4.1.2b mostram curvas típicas de EE com o ajuste teórico usando a Equação 2.3.2 para as amostras L50 e H50, respectivamente. As curvas de EE foram analisadas a partir da emissão (PL) do PPV em relação à banda puramente eletrônica (~516 nm) e às réplicas de fônon (~550 e 595 nm), as quais são indicados no espectro de PL nas Figs. 4.1.2c e 4.1.2d para as amostras L50 e H50, respectivamente.

A Tabela 4.1.2 apresenta os parâmetros de Stokes (Eq. 2.3.4), o grau de polarização (Eq. 2.3.5) e a anisotropia (Eq. 2.3.10) para todos os filmes e para todas as bandas previamente selecionadas. Os maiores valores de S_1/S_0 indicam que a luz emitida é linearmente polarizada na direção paralela a de mergulho do substrato. E mais, é possível considerar uma contribuição de ~15% de S_2/S_0 na direção -45°. Observa-se que a luz emitida é rodada em relação a direção paralela. Note que este efeito não pode ser observado com a medida tradicional de anisotropia (Anexo I). Para a polarização circular da emissão, foi observada uma contribuição insignificante, $S_3/S_0 \sim 0,04$, para todas as amostras. Finalmente, a polarização da luz emitida não muda devido aos modos de acoplamentos vibracionais e não tem dependência significativa com a temperatura de conversão térmica do PPV.

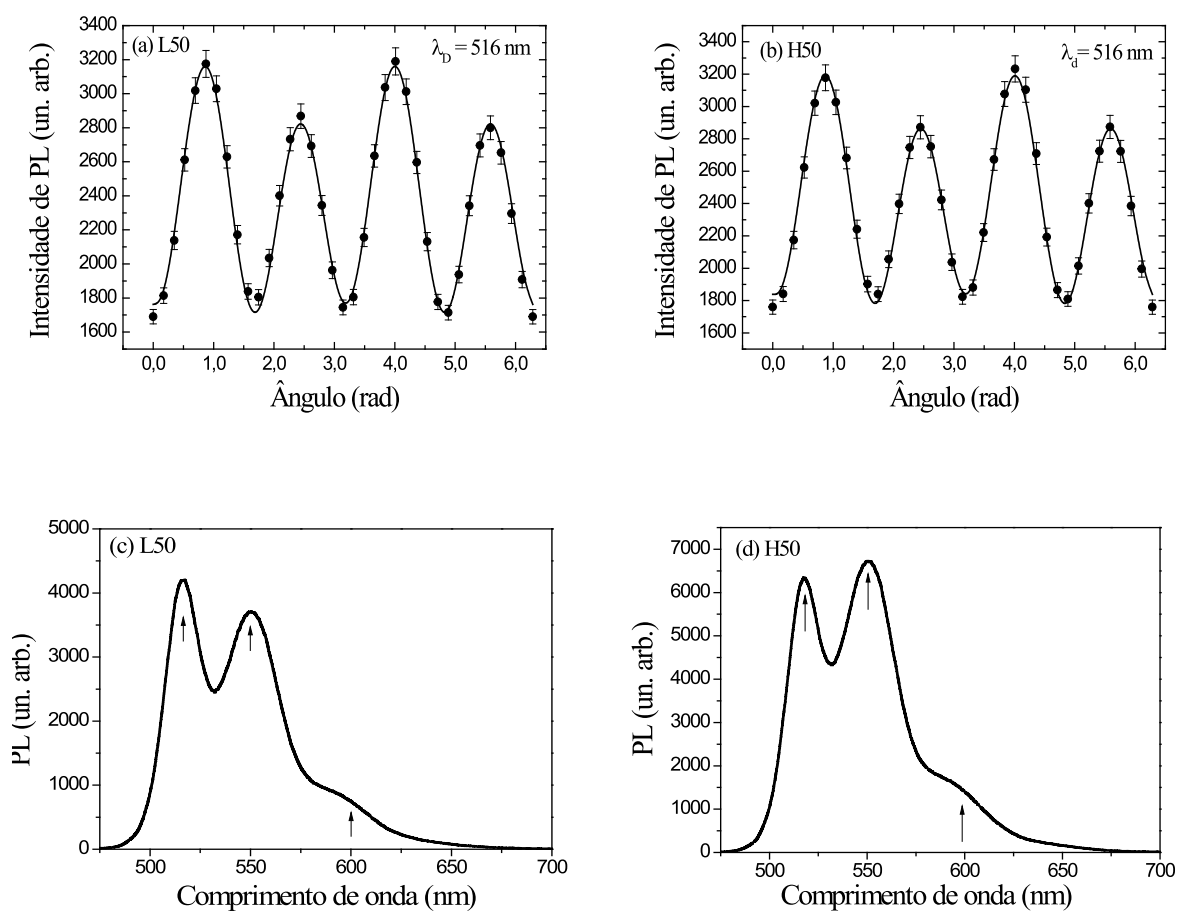


Figura 4.1.2. Medidas de elipsometria de emissão à temperatura ambiente, para as amostras (a) L50 e (b) H50, detectadas a 516 nm. Os comprimentos de onda de prova na elipsometria de emissão estão indicados nos espectros de PL para os filmes (c) L50 e (d) H50 à temperatura ambiente.

A anisotropia (r) é aproximadamente constante, $\sim 31\%$ para os filmes com até 50 bicamadas e decresce a $\sim 23\%$ para os filmes de 75 bicamadas. Contudo, os valores obtidos da anisotropia são inesperados considerando a razão dicróica δ (Tabela 4.1.1) e presumindo o crescimento randômico pela técnica LbL. Uma explicação possível é a eficiência nos processos de transferência de energia em polímeros conjugados (Fig. 2.2.3), principalmente em estado sólido, onde os segmentos de PPV na direção de mergulho (direção paralela) possuem maior grau de conjugação do que a direção perpendicular¹ (fig. 4.1.1). Ainda, o cálculo da razão dicróica usando a absorção polarizada apresenta imprecisão para os segmentos de PPV de maior grau de conjugação (veja a intensidade do espectro de absorção a 500 nm na fig. 4.1.1) devido a baixa concentração. Finalmente, a interface substrato/polímero afeta a anisotropia r , ou seja, a polarização da emissão. De fato, uma maior rugosidade no

¹ Observe que os espectros de absorção na direção paralela da figura 4.1.1 são ligeiramente deslocados para o vermelho (menor energia ou maior comprimento de conjugação).

substrato deverá mudar a interação com o polímero e, conseqüentemente, o "empilhamento" molecular nos estágios iniciais de deposição, alterando as medidas de anisotropia. Portanto, no processamento dos filmes poliméricos pode ser induzido uma anisotropia molecular, embora dependam da interface substrato/polímero que não podem ser determinadas precisamente, pois há uma enorme dificuldade em analisar quantitativamente as interação ao nível molecular.

Tabela 4.1.2. Parâmetros de Stokes, grau de polarização e parâmetro de anisotropia dos filmes LbL de PPV/DBS.

Amostra	λ_D (nm)	S_1/S_0 $\pm 0,02$	S_2/S_0 $\pm 0,02$	S_3/S_0 $\pm 0,02$	P $\pm 0,02$	r $\pm 0,02$
L05	513	-0,42	-0,14	-0,04	0,44	0,33
	547	-0,41	-0,14	-0,03	0,44	0,32
	591	-0,41	-0,14	-0,04	0,43	0,32
L25	514	-0,37	-0,17	-0,04	0,42	0,28
	550	-0,40	-0,18	-0,04	0,44	0,31
	595	-0,40	-0,19	-0,05	0,44	0,31
L50	516	-0,41	-0,14	-0,06	0,42	0,32
	554	-0,39	-0,14	-0,05	0,42	0,30
	595	-0,38	-0,14	-0,05	0,41	0,29
L75	516	-0,35	-0,14	-0,03	0,38	0,26
	553	-0,35	-0,13	-0,02	0,37	0,26
	596	-0,34	-0,12	-0,02	0,36	0,26
H05	512	-0,43	-0,18	-0,05	0,47	0,33
	548	-0,44	-0,19	-0,05	0,48	0,34
	592	-0,44	-0,20	-0,06	0,49	0,34
H25	515	-0,44	-0,19	-0,06	0,48	0,34
	552	-0,45	-0,21	-0,06	0,50	0,35
	598	-0,46	-0,21	-0,05	0,50	0,36
H50	516	-0,39	-0,15	-0,07	0,42	0,30
	553	-0,37	-0,14	-0,05	0,40	0,28
	598	-0,37	-0,14	-0,06	0,40	0,28
H75	516	-0,31	-0,13	-0,04	0,34	0,23
	553	-0,29	-0,13	-0,04	0,32	0,21
	595	-0,29	-0,13	-0,04	0,32	0,21

4.1.3. AFM

A Figura 4.1.3 apresenta as imagens de AFM obtidas para os filmes LbL PPV/DBS. Os filmes convertidos a 110 °C (L05-L75) apresentam um aumento maior que 80 nm na altura dos aglomerados poliméricos conforme o número de camadas aumenta. Um comportamento similar foi observado para os filmes convertidos a 230 °C (H05 - H75), porém os aglomerados são menores. Também, a amostra L05 é visualmente mais uniforme que a amostra H05. A Tabela 4.1.3 descreve a rugosidade quadrática média (σ_{RMS}) e a espessura dos filmes para todas as amostras. Os filmes convertidos a 230 °C (H05 - H75) possuem maiores valores de σ_{RMS} . A diferença na espessura entre os filmes com o mesmo número de camadas, mas convertidos a temperaturas distintas, podem ser explicadas em termos da temperatura de transição vítrea para o PPV. Para o PPV, temperaturas acima da temperatura de transição vítrea faz com que os filmes de PPV fiquem mais compactos, com menor volume livre entre cadeias [2, 3, 10].

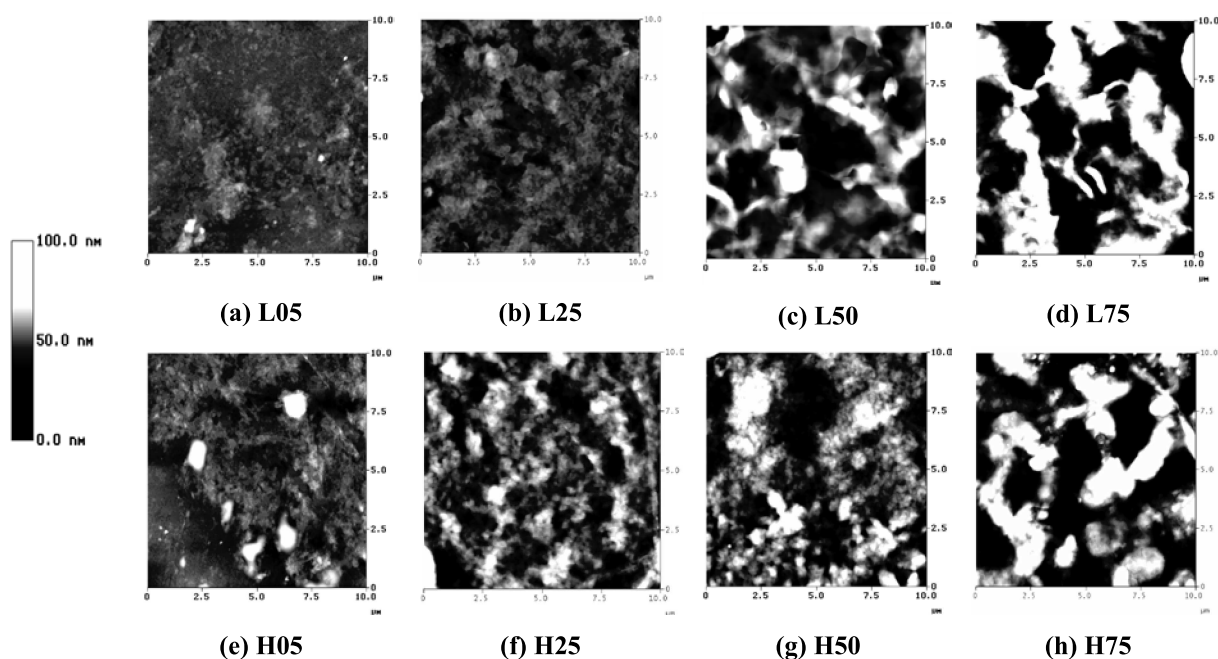


Figura 4.1.3. Imagens de AFM para os filmes LbL de PPV/DBS.

Tabela 4.1.3. Rugosidade quadrática média (σ_{RMS}) e espessura dos filmes LbL PPV/DBS.

Filmes	σ_{RMS} (nm)	espessura (nm)
L05	4 ± 1	$42,3 \pm 4,0$
L25	5 ± 1	$51,2 \pm 5,0$
L50	12 ± 1	$156,9 \pm 6,0$
L75	25 ± 4	$229,8 \pm 12,0$
H05	6 ± 1	$14,5 \pm 3,0$
H25	24 ± 1	$39,3 \pm 12,0$
H50	31 ± 7	$123,8 \pm 15,0$
H75	44 ± 10	$206,3 \pm 22,0$

A análise quantitativa das imagens de AFM (Fig. 4.1.3) podem ser realizadas introduzindo a distribuição de altura normalizada $p(h)$ dada pela equação 4.1.1. O $p(h)$ é obtido da distribuição de altura $h = h(\vec{r})$ e é a probabilidade de encontrar uma altura h entre h e $h+dh$ em um ponto \vec{r} [9, 11, 84, 85].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(h) dh = 1 \quad (4.1.1)$$

Nota-se que diferentes estatística podem ser esperadas para diferentes superfícies. Considerando o método LbL como um processo aleatório em termos do crescimento de *clusters* poliméricos, foi usado a função Gaussiana para descrever os dados experimentais. As Figuras 4.1.4a e 4.1.4b mostram a distribuição de altura ($p(h)$ - eq. 4.1.1) para as imagens de AFM da Fig. 4.1.3. Os parâmetros usados nos ajustes foram listados na Tabela 4.1.4, onde A é a área, ω é a largura e h_c é o centro da distribuição. O aumento da largura a meia altura da Gaussiana (ω) com o aumento do número de camadas confirma o crescimento randômico na deposição por LbL. Esta figura retrata os efeitos da espessura e a temperatura de *annealing* (tratamento térmico) do PPV na homogeneidade da superfície polimérica. Os filmes LbL com 25 bicamadas ou menos e termicamente convertidos a 110 °C produzem, aproximadamente, uma superfície normal, ou seja, uma superfície homogênea com mesmas quantidades de picos e vales [11].

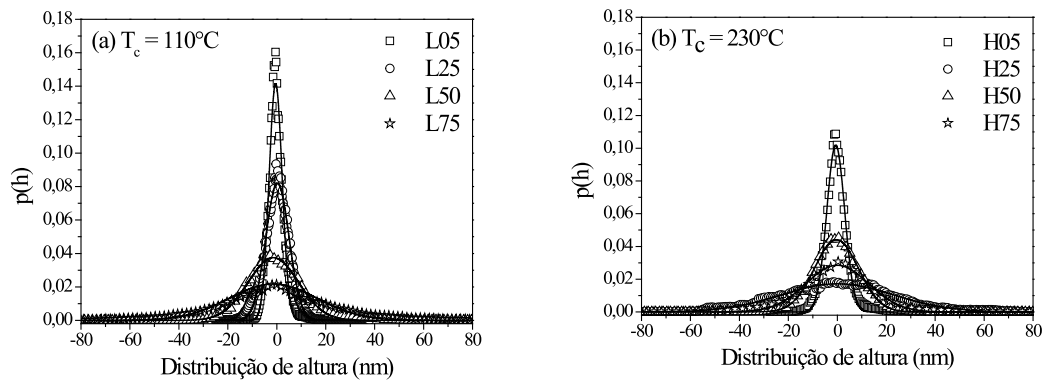


Figura 4.1.4. Histograma para a distribuição de altura dos filmes LbL de PPV/DBS convertidos a (a) 110 °C e (b) 230 °C. As linhas contínuas representam as curvas Gaussianas ajustadas.

Tabela 4.1.4. Parâmetros utilizados nos ajustes das distribuições de alturas na Fig. 4.1.4 para os filmes LbL de PPV/DBS. Onde A é a área, ω é a largura e h_c é o centro da distribuição da Gaussiana.

Filmes	A \pm 0,01	$h_c \pm$ 0,02 (nm)	$\omega \pm$ 0,02 (nm)
L05	0,94	0,47	2,66
L25	0,97	0,27	4,73
L50	0,97	-1,41	10,33
L75	0,93	-1,50	18,30
H05	0,94	0,63	3,66
H25	0,98	0,08	22,90
H50	0,99	0,35	8,92
H75	0,92	-0,01	12,80

Também é possível realizar um estudo de estatística de segunda ordem para os filmes LbL PPV/DBS. A Função de auto-covariância $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ pode revelar informações na correlação entre duas alturas em diferentes posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 . Sendo definida por [9, 11, 86]:

$$G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} h_1 h_2 p(h_1, h_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) dh_1 dh_2. \quad (4.1.2)$$

Neste caso, considerando a superfície normal, onde $p(h)$ pode ser aproximado por uma distribuição Gaussiana, a função de auto-covariância depende somente da distância entre \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , ou seja, $G(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = G(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = G(\rho)$. A variável independente ρ é a coordenada de

translação. É importante notar que o limite $G(\rho \rightarrow 0) = \sigma_{RMS}^2$ e $G(\rho \rightarrow \infty) = 0$. A Figura 4.1.5 mostra as imagens de auto-correlação calculadas a partir da equação 4.1.2 das imagens de AFM da Fig. 4.1.3 para os filmes LbL PPV/DBS. As regiões claras indicam as distancias onde as alturas são mais correlacionadas. O resultado demonstra que a correlação das alturas ocorre de diferentes maneiras em direções distintas próximas da interface substrato/polímero. Este efeito surge do maior alinhamento molecular na direção de mergulho para filmes com poucas camadas.

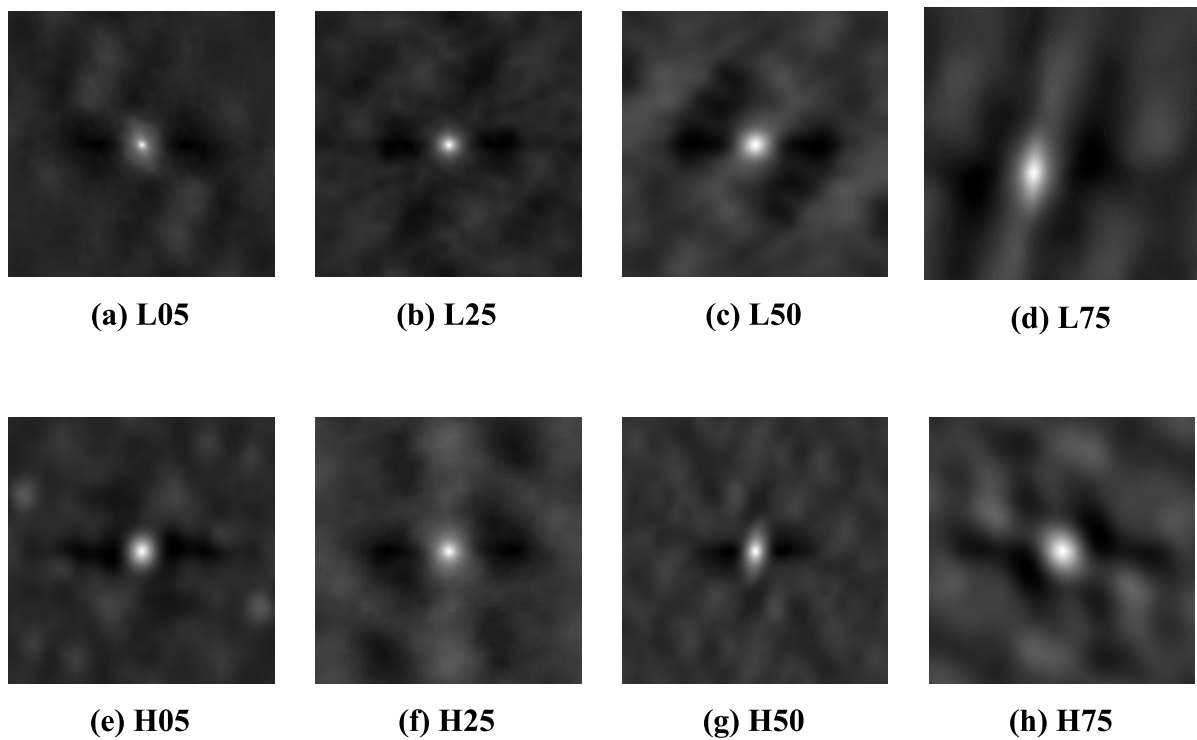


Figura 4.1.5. Imagens de auto-correlação dos filmes poliméricos LbL. As regiões claras indicam os picos mais correlacionados.

A Figura 4.1.6 apresenta as curvas de auto-correlação $g(\rho) = 1 - \frac{G(\rho)}{\sigma_{RMS}^2}$ baseado na Fig. 4.1.5, para os filmes convertidos a menor (Fig. 4.1.5a) e a maior (Fig. 4.1.5b) temperaturas [9, 11, 86]. O comprimento de correlação lateral ξ pode ser determinado através de $g(\xi) = \frac{1}{e} g(0)$. Para todas as amostras o comprimento de correlação lateral decai à zero quando $\rho \approx 1000$ nm, independente da temperatura de conversão. A tabela 4.1.5 apresenta os valores da correlação lateral, ξ , apesar dos filmes serem depositados por um processo

considerado randômico (LbL). É importante observar que este comprimento de correlação lateral é muito maior que $\xi = 193,0$ nm para filmes *casting* de PPV [11]. Novamente, os resultados apontam para a forte dependência da superfície dos filmes LbL PPV/DBS com o tipo de processamento. Ainda, as oscilações observadas para comprimentos 1000 e 4000 nm para filmes com 75 camadas revelam uma pequena periodicidade da função correlação, a qual pode ser atribuída a um possível nanoestrutura da superfície quando a técnica LbL é usada. Em outras palavras, apesar da técnica LbL apresentar um crescimento randômico de filmes poliméricos, observa-se uma auto organização supramolecular não esperada.

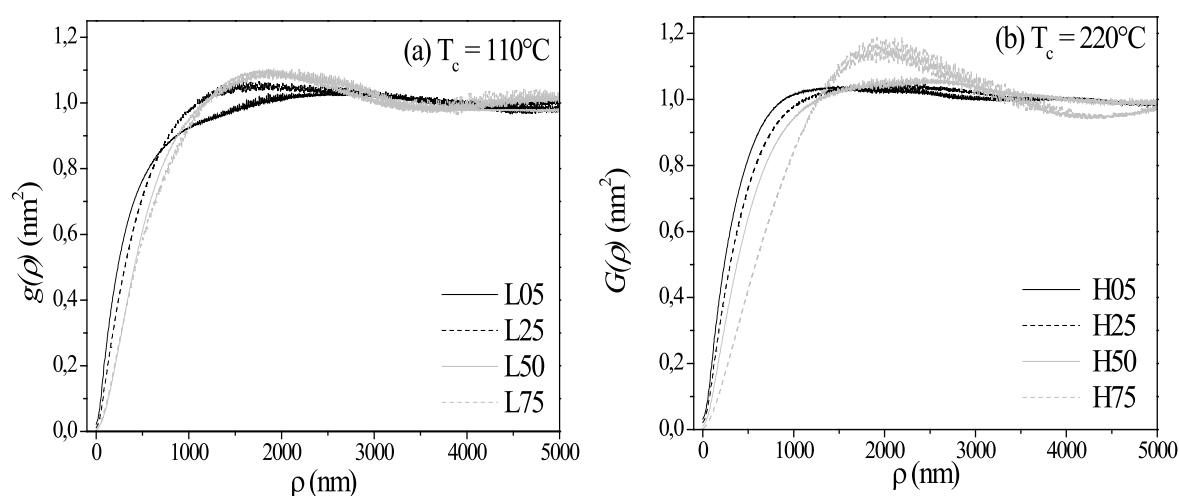


Figura 4.1.6. Diferença de auto-correlação para os filmes de LbL PPV/DBS convertidos termicamente à (a) 110 °C e (b) 230 °C.

Tabela 4.1. 5. Comprimento de correlação lateral para todas as amostras LbL PPV/DBS.

Amostras	ξ (nm)
L05	333,8
L25	414,3
L50	517,1
L75	547,2
H05	356,4
H25	373,1
H50	421,6
H75	620,7

4.1.5. Conclusão

Neste tópico foram investigadas as condições experimentais de preparação de filmes LbL PPV/DBS, na qual o número de camadas e a temperatura de conversão foram variadas. Foi mostrado que os filmes finos, com 5 bicamadas, possuem emissão polarizada as quais podem ser comparadas com a emissão de filmes de PPV/DBS obtidos pela técnica de Langmuir-Blodgett, que produz filmes com maior ordenamento molecular reportados na literatura [14, 87]. Isto é relevante pois a emissão de luz polarizada é de grande importância para a indústria de *displays*, por exemplo. Além disso, o método LbL é de baixo custo de produção, tendo melhor custo-benefício. Para os diodos emissores de Luz poliméricos (PLED), por exemplo, os resultados apresentados aqui levam a possibilidade de se obter luz polarizada na eletroluminescência, usando uma técnica simples de processamento de filmes. Ou ainda, a emissão de luz polarizada pode ser usada como luz de fundo nos *displays* em geral, fonte de luz em cristais fotônicos ou em guias de onda, podendo assim aumentar o sinal de transmissão.

A EE foi de fundamental importância para a caracterização dos filmes poliméricos de PPV/DBS, pois, mesmo havendo anisotropia no arranjo molecular das cadeia poliméricas, o crescimento do filme é randômico devido a formação de *clusters* depositados sobre o substrato, como indicado pela análise de morfologia de superfície usando as imagens de AFM. A distribuição de altura normalizada pode ser representada por uma função Gaussiana, típica de uma superfície normal. Há, no entanto, uma certa correlação de longo alcance na localização dos *clusters*, o que aumenta com o número de bicamadas. Talvez, a implicação mais significativa dos resultados aqui apresentados seja que o método LbL pode ser aplicado para a produção de filmes poliméricos, não apenas com emissão polarizada, mas também uma superfície nanoestruturada devido a efeitos supramoleculares.

4.2. Efeitos de interface substrato/semicondutor nos filmes LbL PPV/DBS

O desenvolvimento de aplicações usando semicondutores orgânicos em larga escala depende fundamentalmente do entendimento dos processos eletrônicos e luminescentes dos elementos básicos do dispositivo, chamado de diodo polimérico emissor de Luz (PLED) [27]. Um PLED tem uma camada ativa com ~100 nm de espessura [88] e, em geral, a eficiência da emissão depende da rota de síntese e processamento da camada ativa, assim como, das interações polímero/eletrodo e eletrodo/polímero [89]. Depois da descoberta em 1989 de

Burroughes e colaboradores [27] da eletroluminescência do PPV¹, muitos progressos foram realizados no desenvolvimento tecnológico de PLEDs. Houve significativos avanços no tempo de vida, na estabilidade e na eficiência de emissão, principalmente devido à síntese de novos polímeros conjugados, como os derivados de PPV e polifluorenos. Esses avanços também são devidos à arquitetura de dispositivos multicamadas.

Para dispositivos feitos com múltiplas camadas, alguns passos são importantes para que a eficiência de emissão seja aumentada. Primeiro, o uso de eletrodos para a injeção de elétrons devem possuir um função trabalho menor (como o Ca), para ser compatível com a energia de LUMO de polímeros conjugados baseados em monômeros aromáticos. Segundo, uma camada para transportar buracos com cerca de 50 nm é introduzida na estrutura. Um bom exemplo é a deposição de uma camada feita com a blenda de poli-(3,4-ethilenodioxitiofeno): poli-(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS), entre o eletrodo de ITO² e a camada ativa (polímero). Isto aumenta a condutividade pois diminui a barreira de energia entre o eletrodo e a camada polimérica ativa [90].

Outra aproximação foi proposta por Yang e Heeger utilizando a Polianilina (PAni) como um ânodo transparente com o diodo tendo a seguinte estrutura: ITO/PAni³/MEH-PPV⁴/Ca [53]. Este dispositivo obteve resultado satisfatório no rendimento, cerca de 30-40%, operado com voltagem em 30 e 50 % menor que os anteriores. Resultados similares foram obtidos para dispositivos de múltiplas camadas produzidos com a técnica LbL [91] e métodos de polimerização *in situ* [92], respectivamente, os PLEDs ITO/POMA/PPV/Al e ITO/PAni/PPV/Al.

Entende-se que os efeitos de interface são consideráveis em dispositivos orgânicos, necessitando o conhecimento mais detalhado da sua influência na estrutura eletrônica. A questão fundamental é: Até qual espessura é observada a influência da interface substrato/polímero? Aqui, busca-se responder a esta questão analisando os efeitos na eficiência de emissão de filmes LbL PPV/DBS. Usando uma caracterização prévia (morfológica⁵), este estudo volta-se a investigar profundamente os espectros de absorção e fotoluminescência. Adicionada à estas caracterizações, utilizam-se ainda, dados de fotoluminescência de excitação (PLE). Para filmes de menores espessuras, com menos de 25 bicamadas (<40-50 nm), a difusão dos portadores excitados é mais provável em comparação

¹ Burroughes arquitetou o PLED da seguinte forma: ITO/PPV/Al (ITO: Indium Tin oxide).

² Óxido de Estanho dopado com Índio.

³ Polianilina.

⁴ poli[2-methoxi-5-(2'-ethylhexiloxi)-1,4-*p*-fenileno vinileno].

⁵ Ver tópico anterior.

aos processos de transferência de energia. Quanto à eficiência de emissão, notou-se que depende da concentração de defeitos estruturais, ou seja, da conversão térmica do PPV, como esperado. Para filmes espessos (> 25 bicamadas), o sinal de PL não depende da concentração de defeitos ou, correlacionado, a temperatura de conversão. Eliminando os efeitos de guia de onda, mostramos que os estados eletrônicos na interface são mais localizados, aplicados para filmes com espessuras até 40-50 nm (< 25 bicamadas). Uma representação esquemática desse efeito é apresentada na Fig. 4.2.1. Considerando que o PPV é um material típico encontrado em dispositivos e material referência para novos dispositivos, as implicações (fenômenos relacionados à interface) aqui encontradas devem ser consideradas como cerne para qualquer desenvolvimento de um novo dispositivo orgânico.

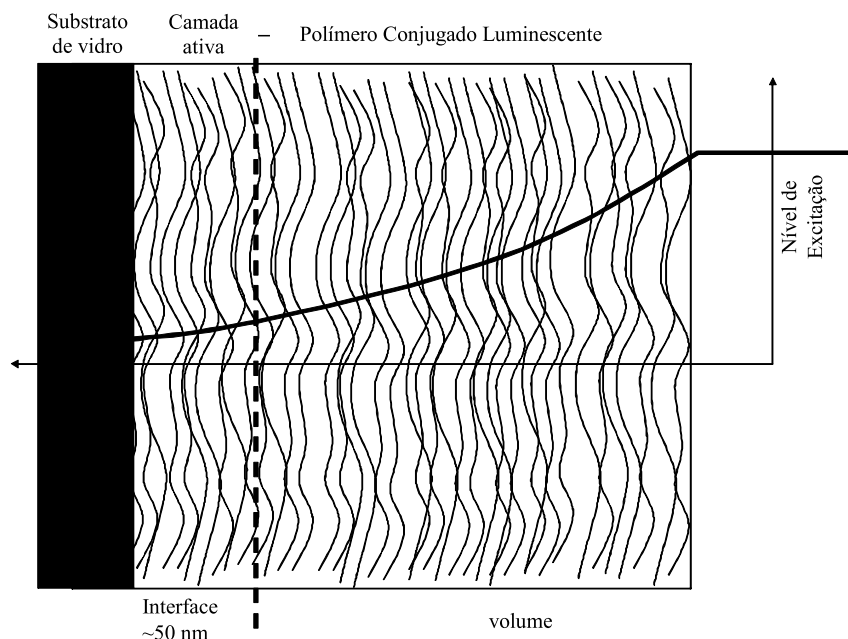


Figura 4.2.1. Representação esquemática dos efeitos da interface em filmes LbL PPV/DBS

4.2.1. Absorção

A Figura 4.2.2 mostra o espectro de absorção para os filmes LbL PPV/DBS rotulados na Tabela 3.2.1. Todas as amostras exibem uma banda de estados não localizados atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do PPV. Os filmes espessos com 75 bicamadas apresentam um aumento na absorção em torno de 500 nm provavelmente devido ao espalhamento de luz. Duas regiões espectrais representam os segmentos conjugados longo e curtos na molécula de PPV,

respectivamente, as bandas centradas em 420 nm (para filmes com mais de 25 bicamadas) e 350 nm (para filmes de 5 bicamadas). A razão entre a intensidade de absorção a 420 e 350 nm ($A(420 \text{ nm})/A(350 \text{ nm})$) foi calculada para todas as amostras e é apresentada na Tabela 4.2.1. Considerando o modelo molecular para os segmentos de PPV como uma distribuição estatísticas (Gaussiana) do segmentos conjugados ao longo da cadeia principal [93], os valores indicam um grande número dos segmentos do PPV com baixo grau de conjugação para filmes com 5 bicamadas (L05 e H05). Acima de 25 bicamadas a razão é aproximadamente constante. Outra característica do espectro de absorção é o centro de massa espectral, λ_{CME} , calculado como:

$$\lambda_{CME} = \frac{\int \lambda \cdot A(\lambda) \cdot d\lambda}{\int A(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (4.2.1)$$

onde $A(\lambda)$ é a absorbância em função do comprimento de onda λ .

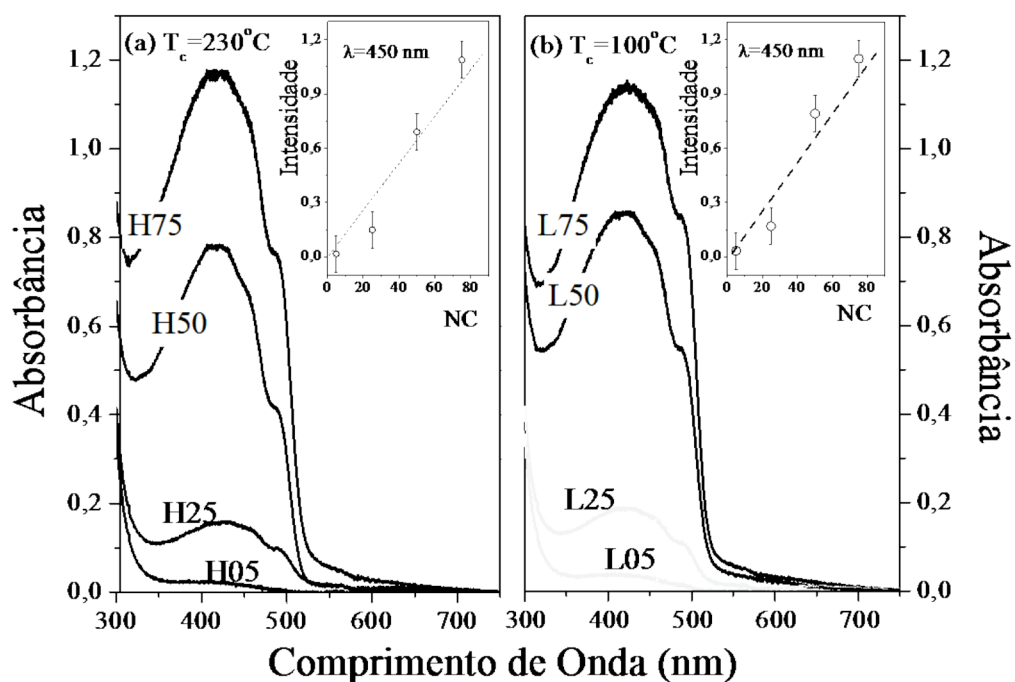


Figura 4.2.2. Espectros de absorção para os filmes LbL PPV/DBS tratados termicamente (a) à 230°C e (b) à 110°C . Em destaque a intensidade de absorção a 450 nm como função do número de bicamadas (NC)¹.

¹ Apesar deste espectros de absorção serem das mesmas amostras utilizadas na secção anterior, apresentamos aqui os espectros UV-Vis não polarizados tendo em vista que o enfoque do estudo agora é outro. Estamos interessados nos efeitos de interface e não se faz necessário o estudo da absorção polarizada como guia principal.

A Tabela 4.2.1 mostra também o parâmetro λ_{CME} para os filmes entre a janela espectral de 350 a 530 nm, isto é, na região em que ocorre as transições $\pi \rightarrow \pi^*$. O principal efeito foi novamente observado nos filmes mais finos, 5-bicamadas, onde λ_{CME} apresenta um deslocamento para o azul, entre ~ 35 e ~ 25 nm, em comparação com filmes espessos, respectivamente, para as temperaturas de conversão 230 °C e 110 °C. Para amostras mais espessas, acima de 25 bicamadas, λ_{CME} não muda significativamente, como ocorre com a razão $A(420\text{nm})/A(350\text{nm})$. Estes resultados mostram que o número de segmentos de PPV com menor grau de conjugação é consideravelmente maior até 25 bicamadas. Esses resultados ressaltam a importância dos efeitos da interface para filmes até 25 bicamadas ($\sim 40\text{-}50$ nm¹), observando que para os filmes acima de 50 e 75 camadas não há uma mudança significativa na distribuição de segmentos conjugados do PPV (olhe tabela 4.2.1).

Tabela 4.2.1. Valores obtidos para a razão das intensidades de absorção ($A(420\text{nm})/A(350\text{nm})$) e para o centro de massa espectral (eq. 4.2.1).

NC	A(420nm)/A(350nm)		λ_{CME} (nm)	
	$T_c=230^\circ\text{C}$	$T_c=110^\circ\text{C}$	$T_c=230^\circ\text{C}$	$T_c=110^\circ\text{C}$
5	0,80	0,74	398 ± 2	385 ± 2
25	1,45	1,46	423 ± 2	426 ± 2
50	1,46	1,48	423 ± 2	426 ± 2
75	1,56	1,50	425 ± 2	428 ± 2

Na Figura 4.2.2 destaca-se a dependência linear entre a absorção e o número de bicamadas (NC) em 450 nm, a qual mostra que a mesma quantidade de material foi depositada em cada bicamada. Espessura aproximada de 3 nm por bicamada de acordo com as medidas de AFM². Relembrando que σ_{MRS} também aumenta com o número de bicamadas (vide Tab. 4.3.1). Os dados discutidos no tópico anterior não determinam precisamente onde as propriedades de volume começam a dominar. Por exemplo, a razão dicróica (vide Tab. 4.1.1) varia abruptamente de 5 para 25 bicamadas e a emissão polarizada é linear (vide Tab. 4.1.2) em função da espessura do filme.

¹ Vide Tabela 4.1.3.

² Vide Tabela 4.1.3.

4.2.2. Fotoluminescência

A Figura 4.2.3 mostra os espectros de PL para todos os filmes LbL PPV/DBS a temperatura ambiente (300 K). Os espectros foram deslocados verticalmente para facilitar a visualização e foram corrigidos para evitar os erros de auto-absorção (eq. 2.2.3)¹ [94]. O resultado mais intrigante é a mudança na intensidade de emissão para a banda vibrônica à ~550 nm em relação a banda puramente eletrônica (zero-fônon) à ~510 nm. Para quantificar esta mudança, foi estimado o valor do parâmetro de Huang-Rhys (S) usando o ajuste com múltiplas Gaussianas como descrito por Narkwark e colaboradores [95].

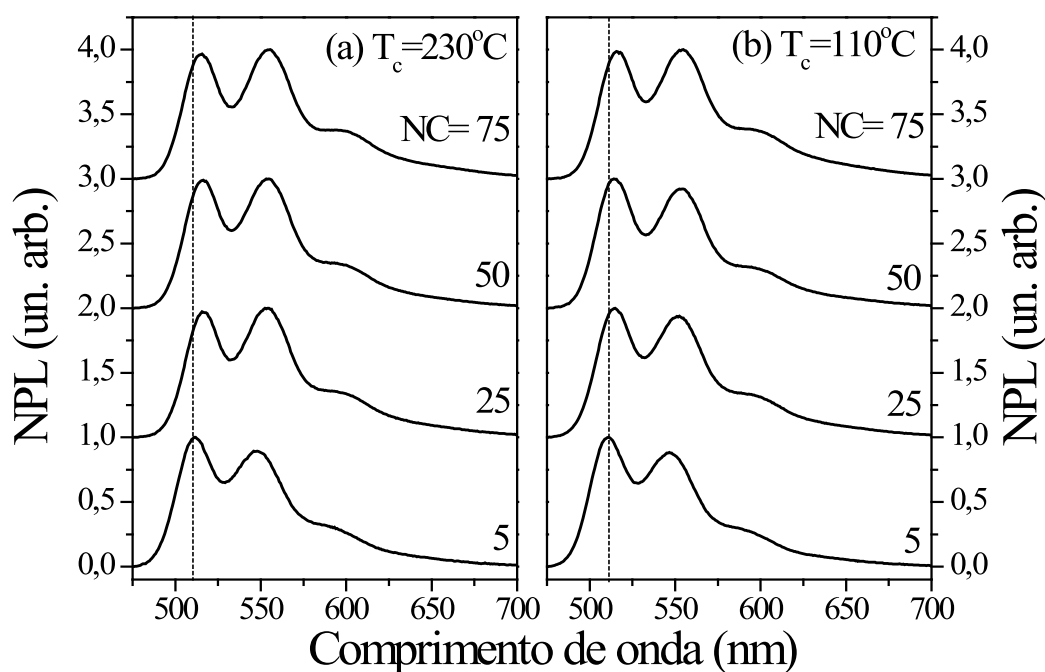


Figura 4.2.3. Fotoluminescência normalizada (NPL) a 300 K para todos os filmes LbL PPV/DBS.

A Tabela 4.2.2 mostra os valores de S para todas as amostras. Tendo como base o deslocamento para o azul nos espectros UV-Vis da figura 4.2.2, pode-se afirmar que o acoplamento dos modos eletrônicos e vibracionais aumenta, devido a localização dos estados eletrônicos. Contudo, para filmes de 5 bicamadas (L05 e H05), os valores calculados de S são menores para as duas temperaturas de conversão térmica. Este comportamento contraditório para filmes com menos de 25 bicamadas indicam que na interface polímero/substrato não existe volume livre para mudanças na conformação molecular, ou ativação térmica dos modos vibracionais, o qual causa a diminuição nos valores de S . Em outras palavras, as cadeias

¹ Vide tópico 2.2.1, especificamente item que trata sobre auto-absorção.

poliméricas de PPV na interface com o substrato são mais rígidas. Assim, a excitação e emissão podem ser consideradas como transições verticais (estados de Frank-Condon sub-seção 2.2.1-3). Por outro lado, filmes mais espessos apresentam efeito de volume, onde o polímero tem uma dinâmica própria, aumentando o grau efetivo de conjugação do PPV, observado por um deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção e emissão nas figuras 4.2.2 e 4.2.3, respectivamente. Consistente com essa conclusão é que o parâmetro de *Huang-Rhys* não se altera significativamente acima de 25 bicamadas, considerando principalmente os valores obtidos para as amostras convertidas à 230 °C onde os defeitos estruturais devem ser maiores. Em resumo, os efeitos de interface têm relevância para filmes com menos de 25 bicamadas, indiferentemente da temperatura de conversão térmica do PPV.

Tabela 4.2.2. Parâmetros *Huang-Rhys* ($S \sim I_I/I_0$) para os filmes LbL PPV/DBS em função do número de bicamadas. I_0 e I_I são as intensidades (Fig. 4.2.3) da banda puramente eletrônica (~510 nm) da primeira banda vibracional (~550 nm), respectivamente.

NC	$S \sim I_I/I_0$	
	$T_c=230^\circ\text{C}$	$T_c=110^\circ\text{C}$
5	0,89	0,88
25	1,01	0,93
50	1,01	0,97
75	1,03	1,01

4.2.3. Fotoluminescência em função da Temperatura

As Figuras 4.2.4a e 4.2.4b apresentam a intensidade de PL em função da temperatura dos filmes entre 15 K e 300 K, para os filmes termicamente convertidos a 230 °C e 110 °C, respectivamente. As intensidades dos espectros de PL foram normalizadas a unidade à 15 K e mostraram uma dependência significativa em relação à temperatura dos filmes. A principal diferença entre as duas temperaturas de conversão térmica na intensidade de PL ocorre a 300 K para os filmes mais finos (5 e 25 bicamadas). Isto é consistente com dados anteriormente apresentados por Marletta e colaboradores [26], onde processos de oxidação (principalmente a formação de grupos C=O) são atribuídos à diminuição (*quenching*) dos centros de emissão para filmes de 20 bicamadas. Inesperadamente, o máximo de PL diminui no "volume" quase

sem interferência da concentração dos centros de defeitos. Considerando os resultados apresentados para a absorção e emissão (vide Figs. 4.2.2 e 4.2.3), pode-se supor para os filmes finos (na região da interface substrato/polímero) um decréscimo no livre caminho médio para a difusão dos portadores foto-excitados ou na eficiência da transferência de energia. Além disso, os portadores excitados têm menor probabilidade para realizar a transferência de energia entre os segmentos poliméricos, devido à menor densidade de estados eletrônicos vibracionais ativos. Como resultado, a eficiência de emissão depende da concentração dos defeitos estruturais, especialmente dos grupos carbonílicos produzidas durante o processo de conversão térmica do PPV ($T > 150\text{ °C}$) [82]. Quando o número de bicamadas foi aumentada para 50 e 75, o sinal de PL não depende significativamente da temperatura de conversão térmica do PPV. E, por fim, os portadores excitados tem uma longa rota da interface para o volume do filme via transferência de energia inter-cadeias para encontrar os segmentos de PPV com maiores comprimentos de conjugação. O que é condizente com a observação do deslocamento para o vermelho nos espectros de absorção e de PL para filmes espessos.

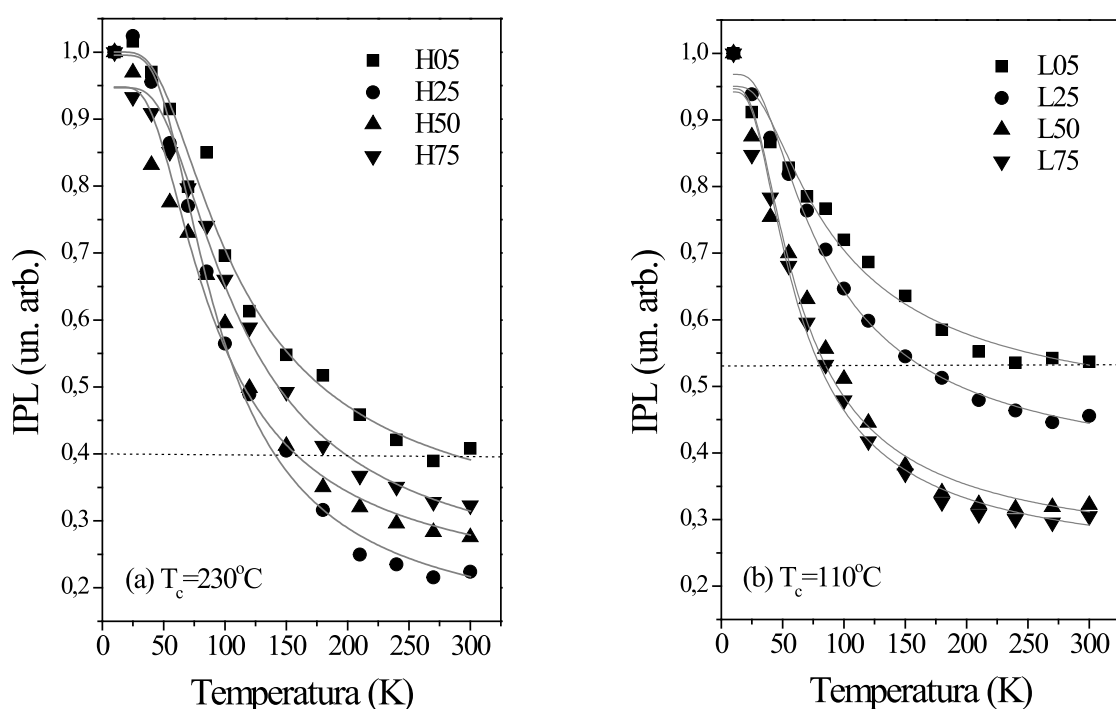


Figura 4.2.4. Intensidade integrada de PL (IPL) para os filmes de PPV/DBS termicamente convertidos à (a) 230 °C e à (b) 110 °C excitadas em 457 nm. As linhas sólidas representam o ajuste com a equação 4.2.4.

Para investigar quantitativamente a dependência da intensidade de PL com a temperatura modelamos a população dos estados emissores, I , com a seguinte equação de taxa [3]:

$$\frac{dI_{PL}}{dt} = g_0 - \frac{I}{\tau_0} - \frac{I}{\tau(T)} \quad (4.2.2)$$

onde g_0 é a taxa de excitação, τ_0 é o tempo total de relaxação relacionado com todos os processos independentes da temperaturas (incluindo a relaxação radiativa e a migração dos portadores para níveis menos energéticos) e $\tau(T)$ é o tempo total de decaimento relacionado com os processos dependentes da temperatura. Supondo que o *quenching* dos defeitos não radiativos é aumentado com a migração de energia, o qual é ativado termicamente, $\tau(T)$ será dado por:

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_{act}} e^{-E_a / kT} \quad (4.2.3)$$

onde E_a é a energia de ativação de migração, k é a constante de Boltzmann, e τ_{act} está relacionado com os defeitos (*trap*) nos processos de migração dos portadores. Com esses pressupostos, integrando a equação 4.2.2, tem-se:

$$I_{PL} \propto \frac{1}{1 + \frac{\tau_0}{\tau_{act}} e^{-E_a / kT}} \quad (4.2.4)$$

Desta forma os dados experimentais puderam ser ajustados, como mostrado pelas linhas na figura 4.2.4, usando os parâmetros listados na tabela 4.2.3. Para este últimos parâmetros inferimos que: 1) a energia de ativação de migração aumenta com a temperatura de conversão térmica do PPV de 10 meV para 18 meV, sendo basicamente independente da espessura, 2) a intensidade de PL depende fortemente da espessura do filme devido a mudança na razão τ_0/τ_{act} , o qual é similar para ambos conjuntos de amostras com conversão térmica distintas e 3) para todas a espessuras de filmes investigadas, os filmes convertidos à 230 °C apresentam maior razão τ_0/τ_{act} .

Tabela 4.2.3. Parâmetros de ajuste para a dependência da temperatura nos espectros de PL. Onde E_a é a energia de ativação de migração, τ_0 é o tempo total de relaxação relacionado com todos os processos independentes da temperaturas e τ_{act} está relacionado com os defeitos (*trap*) nos processos de migração dos portadores.

NC	Ea (meV)		τ_0/τ_{act}		$(\tau_0/\tau_{act})_{230}/(\tau_0/\tau_{act})_{110}$
	T _c =230 °C	T _c =110 °C	T _c =230 °C	T _c =110 °C	
5	17,0 ± 1,4	10,5 ± 1,1	3,0 ± 0,3	1,2 ± 0,1	2,5 ± 0,45
25	20,0 ± 0,9	11,0 ± 0,6	7,8 ± 0,6	1,8 ± 0,1	4,3 ± 0,5
50	16,0 ± 1,5	9,8 ± 0,9	4,4 ± 0,5	3,0 ± 0,3	1,5 ± 0,3
75	19,2 ± 1,1	10,8 ± 0,8	4,2 ± 0,3	3,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2

Pode-se concluir das afirmações acima com base na tabela 4.2.3: 1) como a Energia de ativação é diretamente relacionada ao aumento da densidade de estados, o aumento de E_a com a temperatura de conversão é consistente com a maior quantidade de defeitos não radiativos dos filmes convertidos a maiores temperatura, 2) o aumento na densidade de defeitos nos filmes convertidos a maiores temperaturas é consistente também com os maiores valores de τ_0/τ_{act} , pois esta razão indica o aumento da quantidade de armadilhas e 3) o aumento relativo na eficiência das armadilhas foi menor para os filmes mais espessos, para o qual, foram obtidos valores similares τ_0/τ_{act} para ambas temperaturas de conversão. E ainda, $(\tau_0/\tau_{act})_{230}/(\tau_0/\tau_{act})_{110}$ aumenta até 25 bicamadas e decai, indicando um limite da influencia da interface.

4.2.4. Fotoluminescência de excitação

Outros indícios da menor probabilidade da migração da energia para os defeitos para filmes menos espessos (5 e 25 bicamadas), em comparação com filmes mais espessos (50 e 75 bicamada), são obtidos da análise dos espectros de fotoluminescência de excitação (PLE). A figura 4.2.5 mostra os espectros de PLE normalizados pelo número de bicamadas e monitorados a 550 nm (λ_D). Até 25 bicamadas, os espectros de PLE possuem a mesma forma de linha do espectro de absorção na figura 4.2.2. Isto confirma os estados de Frank-Condon, ou transições verticais onde a configuração molecular não foi afetada consideravelmente quando próxima à interface substrato/polímero. Para um filme espesso, a eficiência de PL

diminui se a Energia dos fótons excitados for suficientemente maior do que a Energia de migração em direção aos defeitos, o qual é um típico comportamento de muitos polímeros conjugados. Uma diminuição na eficiência da PL foi observada para filmes espessos (50 e 75 bicamadas) para ambas as temperaturas de conversão (Fig. 4.2.5), o que corrobora com a hipótese acima. Então, na interface substrato/polímero, a eficiência da PL depende consideravelmente da migração de portadores excitados em direção aos defeitos (*trapping*). A forma de linha da PLE para os filmes de 25 bicamadas são similares com as de 50 bicamadas, as quais *indicam uma fronteira entre a interface substrato/polímero e o volume*¹. Portanto, nós supomos que ~40-50 nm é a espessura máxima de um filme na qual a interface desempenha um papel de relevância.

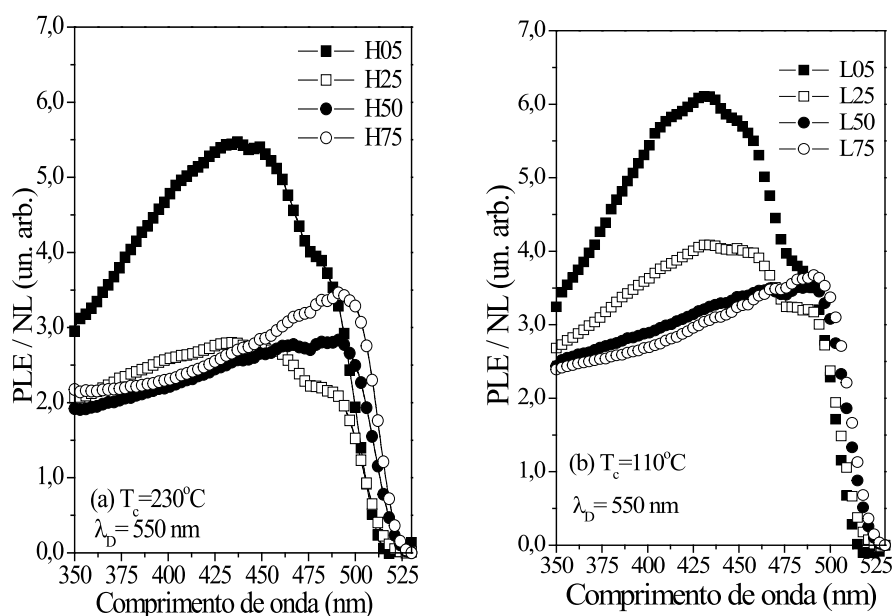


Figura 4.2.5. Espectros de PLE normalizados pelo número de bicamadas para os PPV/DBS termicamente convertidos à (a) 230 °C e à (b) 110 °C.

4.2.5. Modelo de Fabry-Pérot

Por fim, resta verificar se os efeitos de interface inferidos nas seções acima não são devidos a efeitos de guia de onda para filmes finos [96]. Para verificar os efeitos de interferência na camada ativa (PPV) nas múltiplas reflexões nas interfaces, considere uma onda eletromagnética plana (eq. 4.2.5) com oscilação paralela ao eixo z, no vácuo, em direção

¹ vide Fig. 4.2.1.

a interface polímero/vidro, frequência ω , vetor de onda $(\alpha + i\beta)\hat{z}$, onde β é o coeficiente de absorção e α o número de onda.

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\beta}{2}z} e^{-i[\alpha z - \omega t]} \quad (4.2.5)$$

A Figura 4.2.6 apresenta um diagrama esquemático para a reflexão da luz de excitação ao longo das camadas vácuo/polímero/vidro/vácuo. O ângulo de incidência foi considerado diferente de zero para uma melhor visualização. A reflexão nas interfaces podem ser calculadas a partir da equação usual:

$$R_{ij} = \left(\frac{n_j - n_i}{n_j + n_i} \right)^2 \quad (4.2.6)$$

onde n_i e n_j são os índice de refração dos meios com $R_{ij} = R_{ji}$. Para a figura 4.2.6, os limites dos coeficientes de reflexão são: $0,067 \leq R_{12} \leq 0,155$, $0,004 \leq R_{23} \leq 0,044$, e $R_{34} = 0,477$ [54, 97, 98].

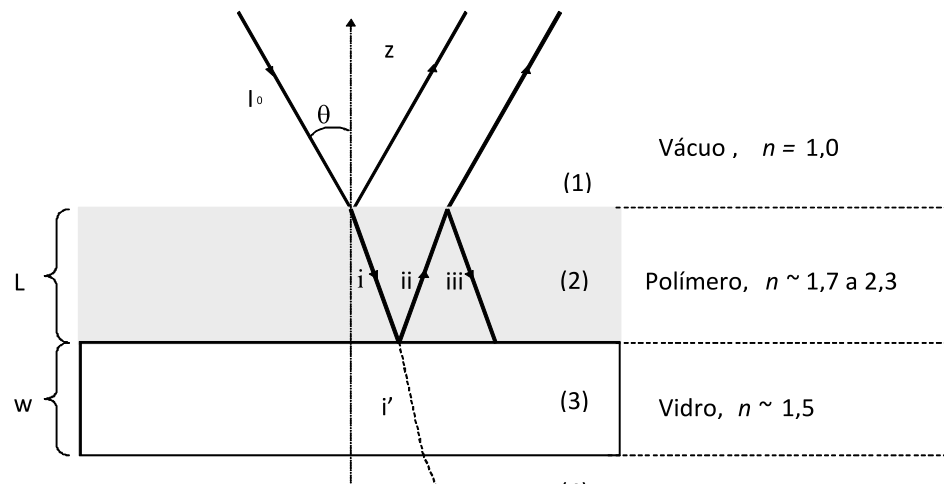


Figura 4.2.6. Modelo do interferômetro de Fabry-Perot para propagação da luz através dos filmes LbL PPV/DBS.

O campo elétrico total ao longo do eixo z pode ser calculado como:

$$\begin{aligned}\vec{E}(z,t) = & \vec{E}_0 e^{\frac{\beta}{2}z} e^{-i[\alpha|z|-\omega t]} - \vec{E}_0 e^{\frac{\beta}{2}L_0} e^{-i\alpha L_0} R_{23} e^{\frac{\beta}{2}(L_0-|z|)} e^{-i[\alpha(L_0-|z|)-\omega t]} + \\ & + \vec{E}_0 e^{-\frac{\beta}{2}L_0} e^{-i2\alpha L_0} R_{21} R_{23} e^{\frac{\beta}{2}z} e^{-i[\alpha|z|-\omega t]} - \vec{E}_0 e^{-\frac{\beta}{2}L_0} e^{-i3\alpha L_0} R_{21} (R_{23})^2 e^{\frac{\beta}{2}(L_0-|z|)} e^{-i[\alpha(L_0-|z|)-\omega t]} + \\ & + \vec{E}_0 e^{-\frac{\beta}{2}L_0} e^{-i4\alpha L_0} (R_{21})^2 (R_{23})^2 e^{\frac{\beta}{2}z} e^{-i[\alpha|z|-\omega t]} + \dots\end{aligned}\quad (4.2.7)$$

Devido aos pequenos valores de R_{21} e R_{23} , os termos de maior ordem na equação 4.2.7 podem ser negligenciados, nesse caso $R_{ij}R_{ij'} \approx 10^{-3}$, então, $0,0003 \leq R_{21}R_{23} \leq 0,0068$. Também foi negligenciada a luz excitada refletida da interface substrato/polímero, porque a intensidade da luz transmitida da interface diminui substancialmente devido aos coeficientes de reflexão $\sim R_{23} \ll 1$. Assim, o campo elétrico total ao longo da camada ativa pode ser determinado por:

$$\vec{E}(z,t) \approx \vec{E}_0 e^{\frac{\beta}{2}z} e^{-i[\alpha|z|-\omega t]} - \vec{E}_0 e^{\frac{\beta}{2}L_0} e^{-i\alpha L_0} R_{23} e^{\frac{\beta}{2}(L_0-|z|)} e^{-i[\alpha(L_0-|z|)-\omega t]} \quad (4.2.8)$$

e a intensidade da excitação ao longo de z por:

$$I(z) = \left| \vec{E}(z,t) \right|^2 \approx I_0 e^{-\beta|z|} + I_0 e^{-\beta L_0} (R_{23})^2 e^{-\beta[L_0-|z|]} + I_0 e^{-\beta L_0} R_{23} \cos(\alpha|z|) \quad (4.2.9)$$

Novamente, considerando o segundo termo menor que o terceiro, haverá interferência ao longo da camada ativa devido às múltiplas reflexões da luz excitada nas interfaces vácuo/polímero e polímero/substrato. A intensidade $e^{-\beta L_0} R_{23}$ pode ser estimada para o terceiro termo na equação 4.2.9. No intervalo, $0,004 \leq R_{23} \leq 0,044$ e para a absorção no comprimento de onda de excitação, figura 4.2.2, $\beta L_0 \sim 0,016$ e $0,001 \leq e^{-\beta L_0} R_{23} \leq 0,043$. Para filmes mais finos, o primeiro termo é duas ordens de grandeza menor na equação 4.2.9. Portanto, pode-se concluir que para filmes em substratos de coeficientes de reflexão pequenos, $n \sim 1,5$ (vidro ou quartzo), a interferência devido às múltiplas reflexões da luz excitada não é significativa para a incidência normal e a lei de Beer-Lambert é válida. Como conclusão, os efeitos de interface discutidos não são atribuídos às possíveis múltiplas reflexões originadas da interferência da luz emitida.

4.2.6. Conclusão

O estudo do efeito da espessura na eficiência de emissão dos filmes LbL PPV/DBS têm importantes implicações para desenvolvimento de dispositivos orgânicos luminescentes. Primeiro, na interface os estados eletrônicos são mais localizados, levando ao aumento da interação com os defeitos, o que diminui a eficiência da transferência de energia e a migração dos portadores entre as cadeias poliméricas. Isto é, a confirmação experimental que a superfície do substrato deve ser passivada para aumentar a eficiência de OLEDs, como observados empiricamente depositando camadas de PDOT/PSS, POMA ou PANI nos eletrodos [53, 90-92], ou usar um tratamento de plasma na superfície [88]. O mais importante é que foi estimado com certa precisão que os efeitos de interface são importantes para filmes até 25 camadas, correspondendo a espessuras da ordem 40-50 nm. Isto foi obtido pela investigação da dependência da temperatura dos espectros de PL e pelos espectros de PLE. Próximo ao substrato os estados são mais localizados (estados de Frank-Condon) e os processos de difusão de carga devem prevalecer, diminuindo a probabilidade de transferência de energia do tipo Förster, pois haverá menos estados eletrônicos vibracionais disponíveis. Isto é, as moléculas não podem ter sua conformação mudada, limitando assim, a ativação dos estados de vibração para a transferência de energia do tipo Förster [99]. Significativamente, o modelo físico proposto aqui mostra que os efeitos de interface chegam até ~50 nm para filmes poliméricos depositados sobre quartzo. Esta é uma espessura tipicamente usada em PLEDs. Está claro, portanto, que os fenômenos de interface devem ser considerados para o desenvolvimento de dispositivos baseados em filmes finos de semicondutores orgânicos.

4.3. O P3OT

Para se obter uma melhor eficiência nas propriedades de emissão em filmes poliméricos é necessário um bom ordenamento molecular, controle dos processos de transferência de energia, controle dos defeitos estruturais, etc. [87] Em particular, o estudo do ordenamento molecular pode ser realizado através da polarização da luz emitida utilizando a técnica de elipsometria de emissão [14], onde o grau de polarização está diretamente ligado ao ordenamento molecular [87]. Em relação aos P3ATs, os regioregulares apresentam maior grau de ordenamento em relação aos regiorandômicos [100]. Por outro lado, as técnicas mais utilizadas para a deposição destes filmes, *spin-coating* e *casting*, geram uma grande desordem

molecular no plano dos filmes poliméricos. A dificuldade de se obter filmes com alto grau de ordenamento molecular faz com que os P3ATs sejam empregados em blendas que se utilizam de técnicas como *spin-coating* no estudo de dispositivos (FETs, OFETS, OLEDs, etc.) [51, 101].

Outro método de síntese para se obter filmes finos de P3ATs é por eletroquímica [7, 102]. No entanto, filmes crescidos por esta técnica apresentam alta desordem molecular [103]. Contudo, ao estudar-se filmes de Poli(3-octiltiofeno) P3OT (Fig. 3.1.31b) crescidos pela técnica eletroquímica de cronocoulometria (CC), observou-se através da medida de polarização da luz emitida, após a excitação por luz linearmente polarizada, que a eficiência da transferência de energia (ou carga) depende da quantidade de dopante (eletrólito de suporte). Notou-se o aumento da polarização na emissão em função da concentração do eletrólito de suporte (ES) e o efeito da polarização na emissão com a mudança do ES.

4.3.1. Absorção

A Figura 4.3.1 apresenta os espectros de absorção UV-Vis dos filmes de P3OT obtidos com o eletrólito LiClO_4 . As bandas de absorção ($\pi\text{-}\pi^*$) nos filmes de P3OT estão deslocadas para maior energia (~ 420 nm) em relação aos obtidos por outros grupos [61, 100, 104]. Isto se deve ao fato da polimerização gerada pela técnica eletroquímica de CC ser muito rápida, o que gera cadeias poliméricas mais curtas [29]. Esta banda sofre um deslocamento ainda maior para os filmes depositados com concentrações maiores do ES (~ 400 nm) pois, como observado na Figura 3.2, a deposição de filmes com maiores concentrações de ES ocorrem em um tempo ainda menor. Todos os espectros de absorção apresentam uma banda centrada em ~ 800 nm, chamada de banda polarônica, indicando que os filmes poliméricos estão dopados com o ES [73, 105]. Quanto maior a dopagem, mais intensa é a banda, o que indica que o ES interage mais com a cadeia principal do P3OT, modificando sua estrutura [7]. Analogamente, as amostras preparadas com o ES $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ apresentam a banda de absorção em ~ 450 nm e não apresentam grande variação em função da concentração de ES pois sabe-se que os filmes depositados com este eletrólito apresentam cadeias poliméricas com menor grau de dopagem em relação ao LiClO_4 , fazendo com que as cadeias apresentem maior conjugação [7, 30, 103]. Devido ao peso molecular do $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$, há uma menor adsorção na cadeia polimérica, produzindo filmes com maior número de cadeias pristinas (sem interação do íon dopante), ou seja, os filmes apresentam menor dopagem [7]. No entanto, este conjunto de

amostras ainda apresenta cadeias dopadas, confirmada pela banda polarônica de menor intensidade centrada em ~ 820 nm.

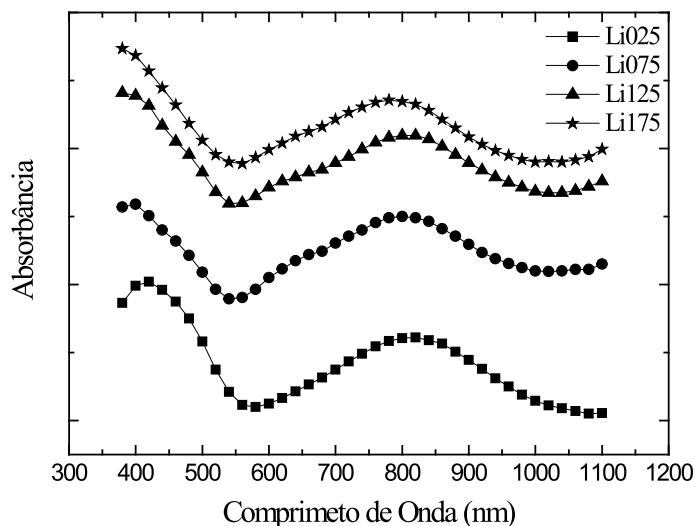


Figura 4.3.1. Espectro de absorção UV-Vis para os filmes de P3OT sintetizados com LiClO_4 como eletrólito de suporte.

4.3.2. FT-IR

Através dos espectros de FT-IR (Figura 4.3.2) é possível observar o aumento da dopagem do ES nos filmes de P3OT. Notamos que na região de 690 a 860 cm^{-1} as vibrações são devidas aos modos de vibrações das ligações C-C e C=C do anéis de tiofeno [51]. As bandas 1382 e 1452 cm^{-1} estão relacionados com as vibrações CH_2 e CH_3 da cadeia lateral alquílica [6, 7, 51]. A banda 1465 cm^{-1} é atribuída aos modos de deformação $=\text{C}-\text{S}-\text{C}=\text{}$ do anel de tiofeno [6, 7, 51]. As bandas 1082 e 1630 cm^{-1} estão relacionadas com os modos de estiramento C=C e C-S, respectivamente. Ainda, as bandas em 2854 , 2923 e 2958 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento C-H devido aos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral alquílica [6, 7, 51]. Observa-se na figura 4a que a banda em 1050 cm^{-1} começa-se a definir, aumentando sua intensidade com o incremento da concentração de $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ na solução eletrolítica. Esta banda é apenas relacionada aos modos vibracionais do íon BF_4 do ES. O mesmo é observado para os filmes preparados com LiClO_4 como ES, a banda em 1149 cm^{-1} é atribuída apenas ao estiramento assimétrico do íon ClO_4 [6, 7]. Esta banda aumenta a intensidade com o aumento da concentração de LiClO_4 na solução eletrolítica. Para evidenciar o aumento do ES no filme polimérico em função da concentração do mesmo em solução, calculou-se a razão entre as intensidades das bandas que se referem apenas ao ES e da banda 1465 cm^{-1} a qual é atribuída apenas ao P3OT. O valor desta razão é mostrado na Tabela 4.3.1 para todas as amostras. Nota-se que para ambos os eletrólitos a razão aumenta corroborando

com a análise aqui descrita. O fato da razão aumentar indica que está ocorrendo um aumento na quantidade de dopante nos filmes de P3OT. A razão aumenta até atingir um máximo e entre 0,100 e 0,125 mol/L de ES e começa a decrescer. Este decréscimo é devido, provavelmente, à formação de agregados de ES [30, 103].

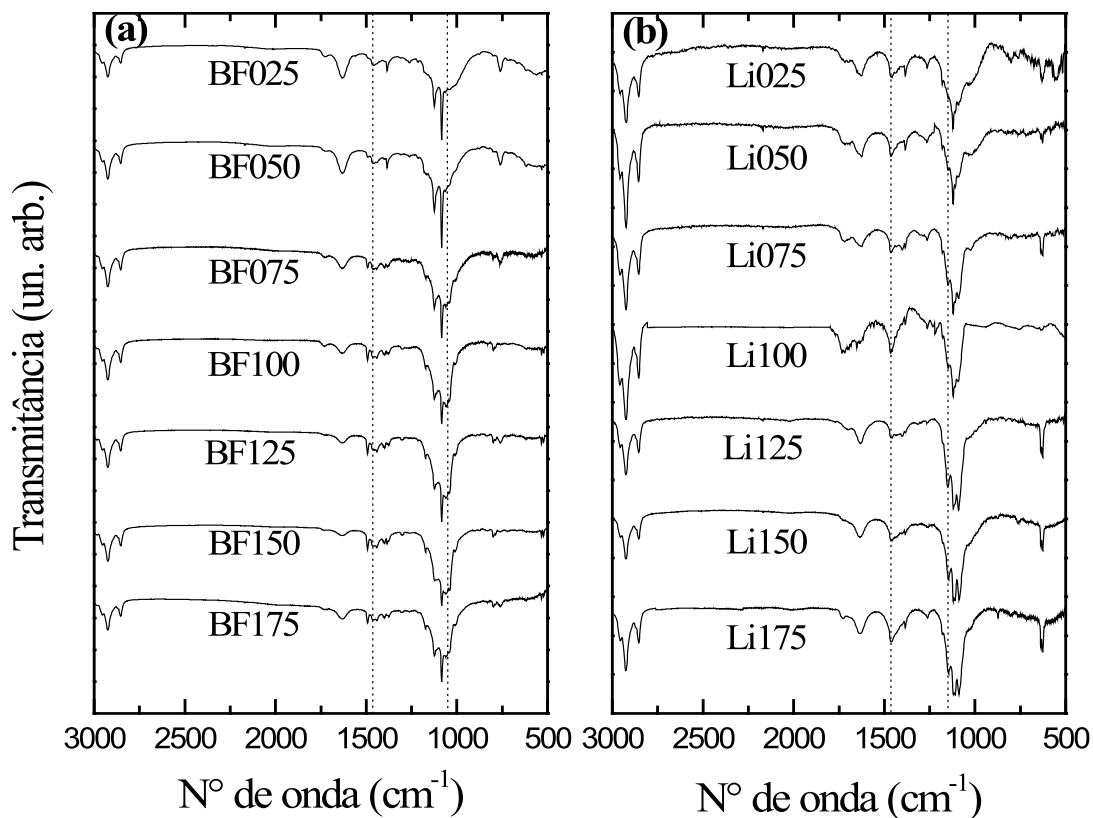


Figura 4.3.2. Espectro de FT-IR para os filmes de P3OT sintetizados com (a) $(C_2H_5)_4NBF_4$ e (b) $LiClO_4$ como eletrólitos de suporte.

Tabela 4.3.1. Razão entre as intensidades das bandas do FT-IR, obtidas a partir da figura 4.3.2.

Amostras	$\frac{I_{BF}(1050 \text{ cm}^{-1})}{I_{P3OT}(1465 \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{I_{Li}(1149 \text{ cm}^{-1})}{I_{P3OT}(1465 \text{ cm}^{-1})}$
BF025	2,87	-
BF050	2,79	-
BF075	3,13	-
BF100	4,35	-
BF125	4,35	-
BF150	3,86	-
BF175	2,94	-
Li025	-	2,08
Li050	-	2,42
Li075	-	2,29
Li100	-	2,60
Li125	-	2,80
Li150	-	2,39
Li175	-	2,09

4.3.3. Fotoluminescência

Os espectros de PL (Figura 4.3.3) mostram que para as amostras formadas com menores concentrações de ES, BF025 e Li025, os máximos de emissão se encontram em 617 nm e 580 nm, respectivamente. Em geral, para o P3OT na forma pristina (não dopado) o máximo de emissão está em 640 nm [61, 106, 107]. No entanto, o máximo de emissão sofre deslocamentos para maior energia quando está dopado [6, 7]. O fato do BF025 ter o máximo de emissão mais próximo da emissão do P3OT na forma pristina é porque o $(C_2H_5)_4NBF_4$ tem menor adsorção no filme, ou seja, o filme é menos dopado em relação ao filme Li025 [6, 7, 30]. Em outras palavras, o uso do $(C_2H_5)_4NBF_4$ faz com que os filmes de P3OT apresentem um maior número de cadeias pristina (sem interação com o íon dopante), implicando em um aumento na intensidade de PL e um deslocamento menor do máximo de emissão em relação aos filmes preparados com $LiClO_4$. Para as amostras crescidas com maior concentração do ES, BF175 e Li175, os máximos de emissão estão centrados em 584 nm e 537 nm, respectivamente. Novamente observamos que o máximo de emissão para a amostra sintetizadas com o ES $(C_2H_5)_4NBF_4$ ocorre em menor energia (maior comprimento de onda) do que a sintetizadas com $LiClO_4$. Novamente, mesmo para as concentrações de ES maiores, os filmes crescidos com $(C_2H_5)_4NBF_4$ apresentam um menor grau de dopagem em relação aos filmes crescidos com $LiClO_4$, como esperado [6, 7]. É interessante notar que para as concentrações menores do ES, os máximos de emissão estão deslocados para menores energias (maiores comprimento de onda) como mostra a Figura 4.3.4. Isto está relacionado à concentração de íons dopantes no filme, que depende diretamente da concentração do ES na solução. Como a concentração maior de dopante na solução implica em uma maior dopagem, haverá a formação de cadeias poliméricas com menores grau de conjugação.

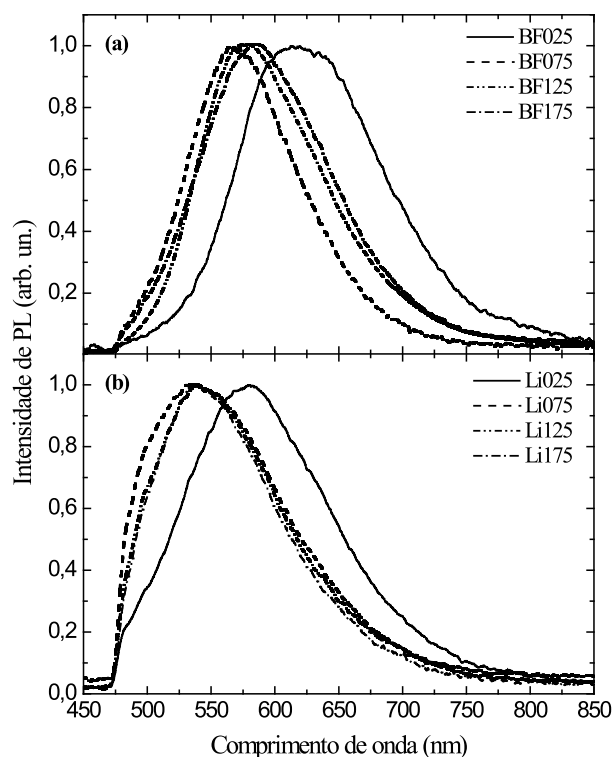


Figura 4.3.3. Espectros de PL para os filmes de P3OT sintetizados com (a) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ e (b) LiClO_4 como eletrólito de suporte, excitados em 457 nm.

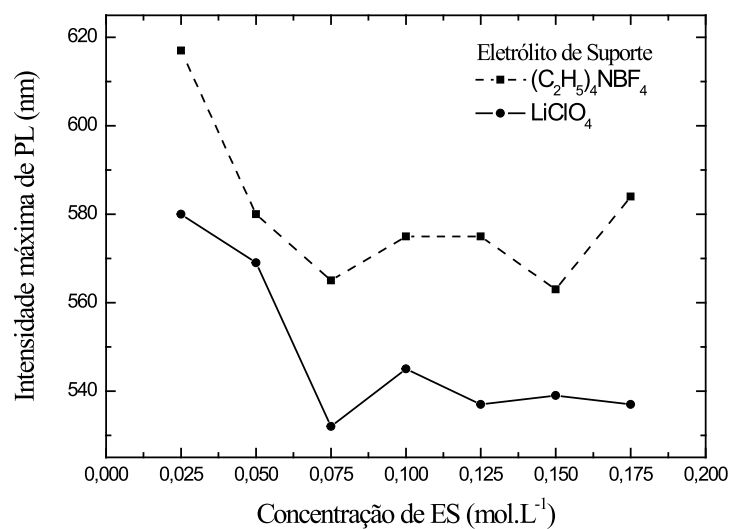


Figura 4.3.4. Intensidade máxima de PL nos filmes de P3OT em função da concentração de eletrólito de suporte na solução eletrolítica (as linhas são guias para os olhos).

4.3.4. Elipsometria de emissão

Os filmes de P3OT crescidos via eletroquímica não apresentam, em princípio, ordenamento molecular. No entanto, embora a polarização da luz emitida esteja diretamente relacionada com o alinhamento molecular [23], observou-se que a luz emitida pelos filmes de P3OT crescido pela técnica CC é parcialmente polarizada. Isto ocorre quando a polarização da luz de excitação é linear. Para investigar a polarização da luz emitida pelos filmes crescidos por eletroquímica, fez-se o uso da técnica de elipsometria de emissão [14, 16]. Medidas de polarização da luz emitida por um material podem revelar propriedades importantes para a indústria de componentes opto-eletrônicos, por exemplo [87]. Como é sabido, as medidas de EE podem determinar o estado de polarização da luz emitida pelo P3OT através dos parâmetros de Stokes que descrevem a polarização da luz analisada.

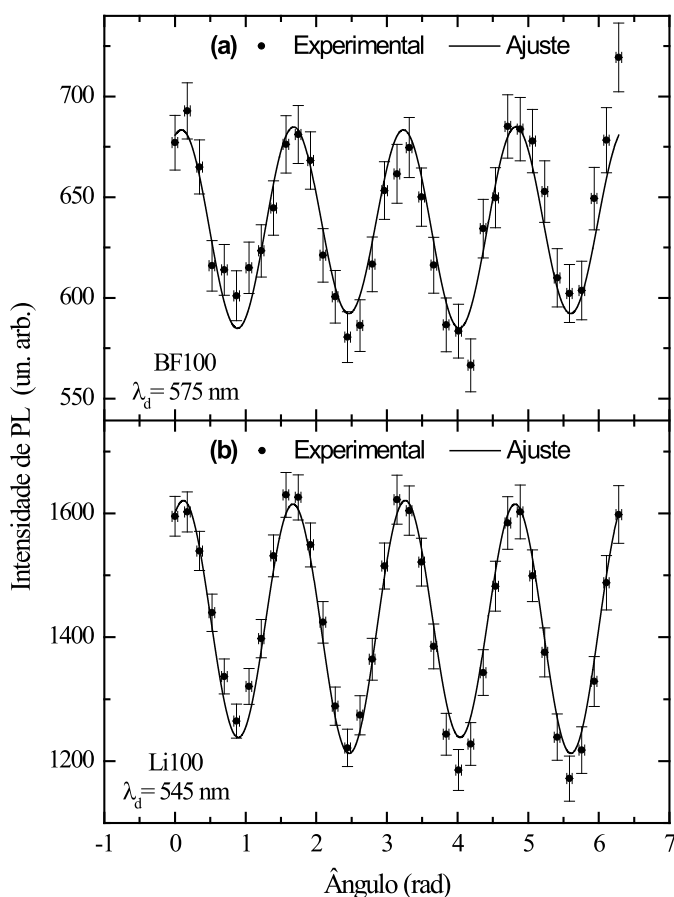


Figura 4.3.5. Medidas de elipsometria, a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), para as amostras (a) BF100 e (b) Li100 detectadas no máximo de intensidade de PL em 575nm e 545nm, respectivamente, com excitação linearmente polarizada.

Tabela 4.3.2. Parâmetros de Stokes e grau de polarização para os filmes de P3OT. Obtidas a partir das curvas de EE, conforme mostrado na figura 4.3.5. Onde λ_D representa o comprimento de onda de detecção da EE, P o grau de polarização total da luz emitida (eq. 2.3.5), S_0 , S_1 , S_2 e S_3 são os parâmetros de Stokes obtidos pela equação 2.3.2 e 2.3.4.

Amostra	λ_D (nm)	P $\pm 0,02$	S_1/S_0 $\pm 0,02$	S_2/S_0 $\pm 0,02$	S_3/S_0 $\pm 0,02$
BF025	617	0,06	-0,06	-0,02	0,00
BF050	580	0,11	-0,09	-0,06	0,01
BF075	565	0,10	-0,08	-0,04	0,00
BF100	575	0,17	-0,15	-0,06	0,01
BF125	575	0,04	-0,04	-0,02	0,00
BF150	563	0,12	-0,11	-0,05	0,00
BF175	584	0,11	-0,10	-0,05	0,01
Li025	580	0,13	-0,15	-0,05	0,00
Li050	569	0,17	-0,16	-0,07	0,00
Li075	532	0,31	-0,29	-0,12	0,01
Li100	545	0,33	-0,30	-0,14	0,01
Li125	537	0,31	-0,28	-0,14	0,01
Li150	539	0,31	-0,28	-0,13	0,01
Li175	537	0,28	-0,26	-0,10	0,00

A Figura 4.3.5 mostra as curvas de elipsometria obtidas com os filmes BF100 e Li100, ajustados com a equação (2.3.2). É importante notar que as amostras foram excitadas com luz linearmente polarizada. Os parâmetros de Stokes, obtidos a partir do ajuste e normalizados em relação a S_0 , e o grau de polarização, obtido a partir da equação 2.3.5, são apresentados na Tabela 4.3.2. Nessa tabela, λ_D é o comprimento de onda de detecção correspondendo ao máximo de emissão do P3OT.

Os valores de S_1/S_0 mostram o percentual de luz emitida com polarização linear [14, 16]. Para o $(C_2H_5)_4NBF_4$, a luz emitida tem aproximadamente 5% de polarização linear para o filme BF025, atinge um máximo de 17% em BF100 e decresce aproximadamente 11% para o filme BF175. O sinal negativo de S_1/S_0 indica que a polarização linear é vertical e está na mesma direção da polarização da luz de excitação. Da mesma forma, os valores de S_1/S_0 para as amostras preparadas com $LiClO_4$ aumentam com a concentração, sendo que o percentual de luz emitida com polarização linear é de aproximadamente 10% para o filme Li025, atinge um máximo de 33% para Li100 e decresce a aproximadamente 30% para as outras amostras restantes.

Analogamente, os valores de S_2/S_0 aumentam com o aumento do número de camadas para ambos os eletrólitos de suporte. Os valores negativos de S_2/S_0 indicam que a quantidade de luz linearmente polarizada está rodada por -45° [16]. Esses valores variam de 2% à 6% para os filmes preparados com $(C_2H_5)_4NBF_4$ como ES. Para os filmes preparados com $LiClO_4$ como ES, S_2/S_0 varia de 5% a 14%. Finalmente, os valores de S_3/S_0 estão flutuando dentro do erro experimental, indicando que não há emissão de luz circularmente polarizada à esquerda ou à direita [14].

O fato de filmes poliméricos de P3OT preparados por eletroquímica emitirem luz polarizada não é esperado, mesmo uma polarização parcial baixa como é o caso do filmes preparados com $(C_2H_5)_4NBF_4$, em torno de 10 %. Já os filmes poliméricos preparados com $LiClO_4$ como ES apresentam polarização até em torno de 30%; esses valores podem ser comparados aos de filmes poliméricos ordenados de PPV [10]. A princípio, filmes poliméricos que emitem luz polarizada apresentam ordenamento molecular da mesma ordem da polarização da luz emitida [14, 87].

A polarização da luz emitida pelos filmes poliméricos de P3OT pode ser entendida observando a Figura 4.3.6. Nota-se que o grau de polarização P depende da concentração de dopante no filme polimérico que, por sua vez, depende da concentração de ES na solução eletrolítica usada na preparação dos filmes poliméricos, como mostrado pelos resultados de FT-IR. Quanto menor a dopagem, menor o grau de polarização da luz emitida. À medida que

ocorre o acréscimo de dopante no filme o grau de polarização aumenta até um máximo, a partir do qual começa a diminuir lentamente. O fato de diminuir é devido à formação de agregados do ES, que faz com que ocorra a diminuição da dopagem no filme de P3OT. Isto também pode ser verificado através dos resultados de FT-IR (Tabela 4.3.1). O máximo da polarização coincide com a melhor concentração do eletrólito de suporte para o preparo dos filmes de P3OT, como descrito em várias referências [6, 7, 30, 102, 103]. Isto é bem evidente para as amostras preparadas com LiClO_4 . Como é sabido, filmes poliméricos de P3OT preparados com $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ apresentam uma dopagem menor, produzindo filmes com maior número de cadeias poliméricas na forma pristina [6, 7]. O $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ tem maior peso molecular que o LiClO_4 , no entanto, o íon BF_4^- tem peso molecular menor que o íon ClO_4^- , fazendo com que a adsorção junto às cadeias poliméricas seja menor, causando assim uma menor dopagem, que influencia diretamente na polarização da luz emitida. O grau de polarização para os filmes preparados com $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ é menor, mas é intrigante que haja polarização na emissão mesmo que parcial.

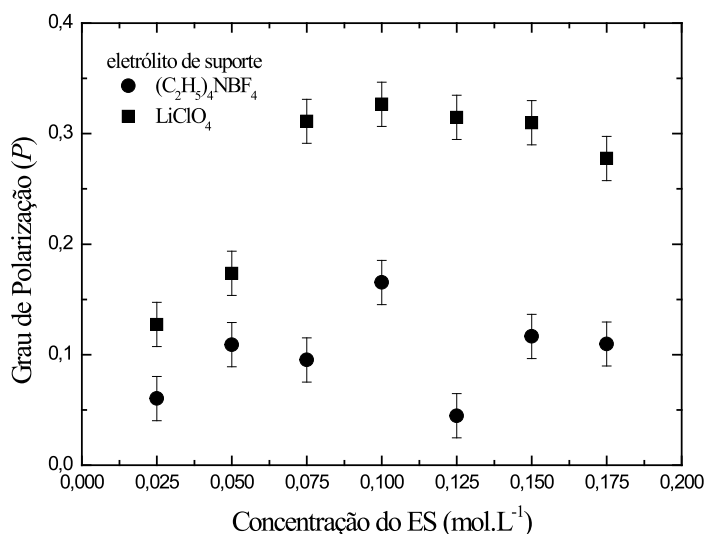


Figura 4.3.6. Grau de polarização em função da concentração de eletrólito de suporte na solução eletrolítica.

Alliprandini *et al.* na referência [16] mostraram que a luz emitida pelo poly[2-methoxy-5-((20-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) em solução pode apresentar emissão polarizada linear, atingindo até 40%. Além disso, o grau de polarização depende da viscosidade e da concentração do solvente utilizado. Isso se dá mesmo em um meio isotrópico devido ao fato de que a luz polarizada de excitação excitará preferencialmente as moléculas cujos momentos de dipolo estejam na direção de polarização. Assim, se o tempo de emissão for menor que o tempo de difusão molecular, a emissão será parcialmente

polarizada. Portanto, quanto maior a viscosidade do solvente (maior constante dielétrica) maior o tempo de difusão molecular, implicando em um maior grau de polarização. Consequentemente, o grau de polarização também depende do solvente.

O efeito observado neste trabalho é análogo a aquele observado em solução do MEH-PPV, porém em um filme polimérico sintetizado eletroquimicamente. Os filmes poliméricos de P3OT apresentam uma polarização parcial e o sinal negativo de S_1/S_0 indica que a polarização da luz linearmente emitida é vertical e está na mesma direção de polarização do laser. Isso mostra a existência de moléculas que tem tempo de emissão menor que o tempo de difusão dos portadores excitados, o que faz com que parte da luz emitida seja polarizada. Essas moléculas têm o momento de dipolo ou parte de suas componentes alinhadas com o feixe do laser. Dessa forma, aumentando a concentração de dopante no filme polimérico aumenta-se a distancia inter-molecular e diminui a difusão dos portadores excitados, o que favorece a emissão polarizada. Em resumo, uma maior concentração de dopante diminui a transferência de energia entre moléculas adjacentes que tem seus momentos de dipolo ou parte de suas componentes alinhadas com o laser, favorecendo assim a emissão de luz polarizada.

Para testar essa hipótese, primeiramente rodamos a amostra em 90° no seu próprio plano e realizamos uma medida de elipsometria. Por exemplo, para a amostra BF100 obtivemos $S_1/S_0 = -0,13 \pm 0,02$, $S_2/S_0 = -0,06 \pm 0,02$, $S_3/S_0 = 0,01 \pm 0,02$ e $P = 0,14 \pm 0,02$. O interessante nesta medida é que o sinal de S_1/S_0 não é alterado, o que corrobora as afirmações dos parágrafos anteriores. O sinal negativo mostra que a polarização parcial da emissão está alinhada com o feixe do laser, explicada pelo fato da menor difusão de portadores excitados e, assim, a emissão é polarizada na mesma direção de polarização da fonte de excitação.

4.3.5. Absorção polarizada e Elipsometria com excitação não polarizada

Ainda, para fortalecer a hipótese que foi descrita acima, outro teste foi realizado. Usando a técnica de elipsometria de emissão, porém a fonte de excitação é não polarizada. Para isto, foi usado um despolarizador no caminho óptico entre o laser e a amostra. Dessa maneira obtivemos os seguintes valores dos parâmetros de Stokes para a amostra BF100: $S_1/S_0 = -0,02 \pm 0,02$, $S_2/S_0 = 0,00 \pm 0,02$, $S_3/S_0 = 0,00 \pm 0,02$ e $P = 0,02 \pm 0,02$, mostrando que a emissão dos filmes de P3OT é totalmente despolarizada quando eles são excitados com uma fonte de luz não polarizada. Como a luz despolarizada tem componentes distribuídas em todas as direções, todas as moléculas podem ser excitadas, pois o momento de dipolo de cada uma delas estará alinhado com alguma componente da luz de excitação. Dessa maneira, como a luz

emitida pelo filme polimérico de P3OT é completamente não polarizada, fica confirmado que não há nenhum ordenamento molecular nos filmes poliméricos de P3OT preparados por eletroquímica.

Outra medida capaz de identificar o ordenamento molecular é a absorção polarizada, cujo parâmetro de ordem molecular (β) fornece informações de como as moléculas estão orientadas na amostra e pode ser determinado através da absorção polarizada na vertical ($A_{//}$) e horizontal (A_{\perp}). O parâmetro de ordem molecular é definido por [17]:

$$\beta = \frac{(A_{//} - A_{\perp})}{(A_{//} + A_{\perp})} \quad (3)$$

onde $\beta = 0$ significa que o filme é isotrópico e $\beta = \pm 1$ significa que ele apresenta ordenamento molecular em alguma direção [17]. Calculamos β para todas as amostras e seus valores são de $-0,02 \pm 0,01$, ou seja, dentro da incerteza das medidas, o que significa que os filmes são isotrópicos. Isso está de acordo com os resultados anteriores. A figura 4.3.6 apresenta os espectros de absorção polarizados do filme Li100. Os demais não são mostrados.

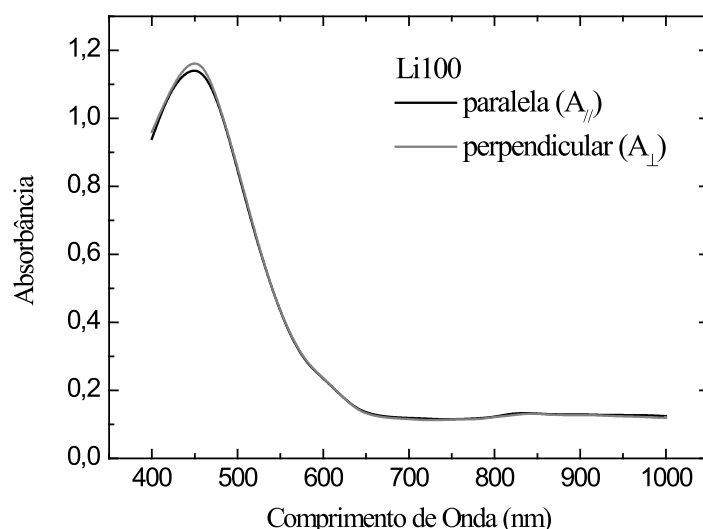


Figura 4.3.7. Absorção polarizada para a amostra Li100.

Sistematicamente, realizamos estes testes para todas as outras amostras e obtivemos resultados muito semelhantes, flutuando dentro da incerteza experimental. Assim, podemos concluir que o ES atua como uma barreira, ou "separador", entre as moléculas o que dificulta a transferência de energia entre elas e, assim, favorece a emissão de luz polarizada quando a amostra é excitada com luz linearmente polarizada. Também verificamos que a utilização do $(C_2H_5)_4NBF_4$ (que tem maior peso molecular) como ES produz filmes poliméricos com uma

menor dopagem em relação ao LiClO_4 . Dessa maneira, o estudo de polarização da luz pode ser usado para investigar a dopagem em filmes poliméricos luminescentes crescidos por eletroquímica.

4.3.6. Conclusão

Foi investigada a emissão de luz por filmes poliméricos de P3OT sintetizados eletroquimicamente. Com a variação da concentração e o ES na solução eletrolítica usada para sintetizar os filmes, verifica-se que esses filmes emitem luz linearmente polarizada. O que não é esperado, pois filmes crescidos por eletroquímica não apresentam ordenamento molecular. Observou-se também que o grau de polarização da luz emitida pelos filmes depende da concentração e do tipo de ES utilizado durante a síntese. Como a fonte de excitação é polarizada, as moléculas cujos momentos de dipolo se alinham (ou têm componentes) na direção de polarização da luz incidente serão excitadas. Geralmente ocorre, a seguir, a transferência de energia para outras moléculas, fazendo com que a polarização da luz seja descorrelacionada com a luz de excitação. No entanto, o fato dos filmes se encontrarem dopados com o eletrólito de suporte faz com que a transferência de energia seja reduzida, ou seja, o ES atua como uma barreira, ou "separador" entre as cadeias poliméricas adjacentes. Assim, há o favorecimento da emissão polarizada na mesma direção de polarização da fonte de excitação. Desta maneira, o estudo de polarização da luz pode ser usado para investigar o grau de dopagem em filmes poliméricos luminescentes crescidos por eletroquímica sendo que o máximo de polarização coincide com a melhor condição de síntese relatada na literatura. A melhor concentração de eletrólito de suporte, neste caso é $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ para o crescimento dos filmes de P3ATs. Finalmente, pode-se afirmar que a técnica de elipsometria de emissão é uma ferramenta poderosa no estudo de transferência de Energia, favorecendo o estudo fotofísico de polímeros conjugados.

4.4. LaPPS 37

Em relação à fotofísica dos polímeros conjugados, os conceitos de transferência de energia são bem estabelecidos. A qual pode ser descrita como a migração dos éxcitons de cadeias poliméricas conjugadas de maior energia de *gap* para segmentos de menores energia de *gap* ou para defeitos. Esta ideia engloba o ponto de vista do sistema de um polímero como um conjunto de "antenas" (distribuição de segmentos conjugados Fig. 2.2.3) para a luz de excitação, mas somente partes muito pequenas são responsáveis pela emissão devido a

migração de energia. Muitos experimentos de anisotropia tem sido usados a fim de quantificar ou correlacionar a transferência da energia com a intensidade de emissão. Assim, estabelecendo uma correlação entre a organização de vários estados moleculares e a anisotropia. Um importante caso de transferência de energia em polímeros semicondutores é a análise e interpretação dos processos fotofísicos de polímeros com configurações DA, como é o caso do polímero LaPPS37 que é discutido nessa seção. Neste estudo foi possível quantificar os processos de transferência de energia do grupo doador para o aceitador. As contribuições relativas da emissão total de ambos, doador e aceitador, foram determinadas.

4.4.1. Absorção e Fotoluminescência

A Figura 4.4.1 apresenta o espectro de absorção e emissão do LaPPS37 em filme *casting* usando uma luz não polarizada. O espectro de absorção é caracterizado por três bandas, sendo elas, 405, 555 e 670 nm. As duas primeiras são atribuídas a transições não localizadas $\pi \rightarrow \pi^*+1$, $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondentes aos complexos de transferência de carga e ao cromóforo da cadeia principal, respectivamente. Aqui, a designação π^*+1 é referida, de maneira simbólica, a algum nível de mais alta energia. A terceira banda, denominada $(\pi\pi) \rightarrow (\pi\pi)^*$ foi atribuída ao estado fundamental de agregação molecular. Esta banda deslocada para o vermelho, associada à macromoléculas, é amplamente discutida na literatura de polímeros conjugados [108-110]. O estado de agregação e as várias conformações macromoleculares podem variar com a temperatura e com o comprimento de onda de excitação, alterando assim a forma da emissão, tornando as atribuições do centros emissores, em cada condição, muito complexo. Este assunto tem sido abordado no caso do poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regioregular, no qual, o espectro apresenta picos progressivos bem definidos [111]. Contudo, a baixa resolução da banda de absorção (forma de linha), impede uma melhor discussão das espécies agregadas. A PL também mostra três emissões principais à ~540, 670 e 760 nm. Essas regiões são atribuídas ao fluoreno (doador), tiofeno-benzodiatiazol-tiofeno (aceitador) e agregados moleculares $(\pi\pi)$, respectivamente, para ambos os comprimentos de onda de excitação, 405 nm e 514 nm. A sobreposição entre o espectro de emissão do doador ($\pi^*+1 \rightarrow \pi$) e o de absorção do aceitador ($\pi \rightarrow \pi^*$) é a condição necessária para que ocorra a transferência de energia entre os cromóforos D e A.

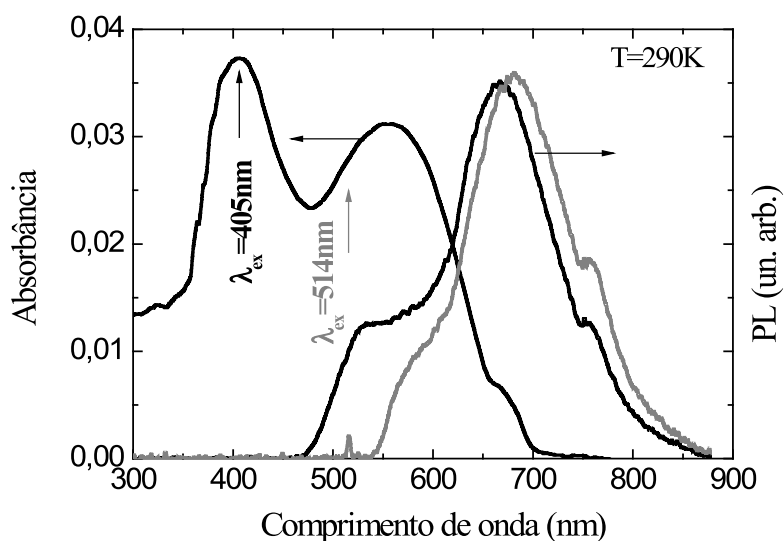


Figura 4.4.1. Espectros de absorção e emissão para um filme *cast* de LaPPS37 à temperatura ambiente (290 K) no intervalo espectral do UV-Vis. Sendo o comprimento de onda de excitação, λ_{ex} , da PL em 405 nm (preto) e 514 nm (cinza).

A contribuição da banda de absorção do fluoreno é muito pequena em 514 nm. Considerando que o espectro de emissão é composto por contribuições das bandas do doador e do aceitador, a alternância na excitação de 405 para 514 nm provocará um desvio no seu centro de massa espectral, caracterizando um resultado geral da soma de duas contribuições desiguais e não um *red shift* verdadeiro. Esta razão explica o deslocamento de 665 nm (medidos no máximo da emissão do fluoreno com excitação à 405 nm) para 680 nm (medidos no máximo da emissão do aceitador, com excitação em 514 nm) na emissão alterando o comprimento de onda de excitação.

4.4.2. Fotoluminescência em função da Temperatura

A Figura 4.4.2 mostra a dependência com a temperatura (30 - 290 K) dos espectros PL, analisados nas direções paralelo (Par.) e perpendicular (Per.) (referencial arbitrário do laboratório). O filme foi excitado com luz polarizada linear à 405 nm (Fig. 4.4.2a) e à 514 nm (Fig. 4.4.2b). Para a figura 4.4.2a, considerando a menor temperatura (30 K), percebe-se que o espectro de emissão é bem resolvido, com bandas deslocadas para o vermelho em 518, 574, 618, e 684, para ambas as direções de polarização. Há um alargamento na forma de linha provocada pelo aumento da temperatura, sendo atribuída a desordem térmica, o que altera o comprimento efetivo da conjugação e a distribuição espectral (*blue shift*) e, consequentemente, os modos de acoplamentos vibracionais também são modificados.

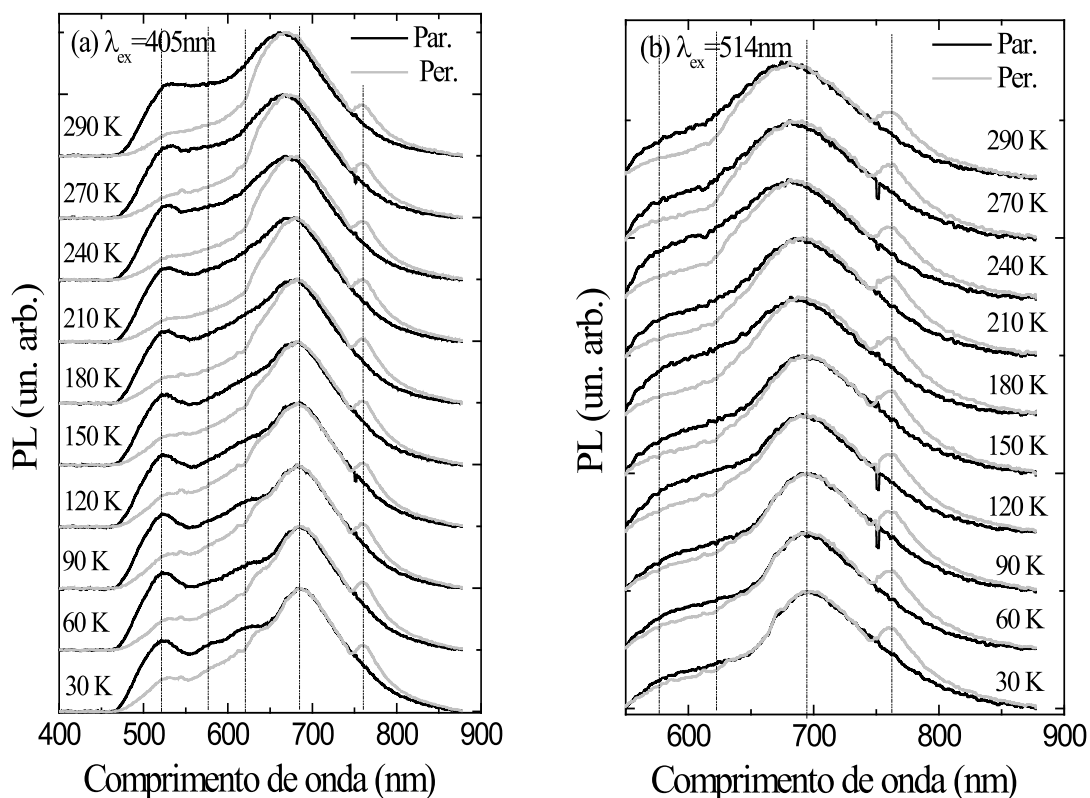


Figura 4.4.2. Espectros de PL normalizada em função da temperatura (30 - 290 K) analisados na direções paralela (Par.) e perpendiculares (Per.). A excitação foi realizada (a) à 405 nm e (b) à 514 nm, a direção paralela e perpendicular da excitação linearmente polarizada foram arbitrárias usando um referencial do laboratório.

Na direção perpendicular, a intensidade das bandas 518 e 574 nm é significativamente diminuída em relação a banda em 684 nm, mostrando o efeito da temperatura nos processos de transferência de energia entre os grupos DA. E, com o aumento da temperatura este comportamento é mais evidente, sendo atribuído ao aumento na densidade de estados acessíveis via modos eletrônicos vibracionais, favorecendo os processos de transferência de energia entre as moléculas. Uma notável característica é que a banda em 762 nm é bem resolvida somente na direção perpendicular, concordando com a atribuição de empilhamento do tipo $\pi\pi$, desde que isto seja uma sítio de baixa energia [112], e que a excitação usada na direção paralela provavelmente desestabilize o agregado molecular¹. Por outro lado, para a direção perpendicular, após os processos de transferência há um aumento na emissão das espécies agregadas, visualizadas na intensidade da banda. Este fato é baseado na posição do pico, a qual não é sensível ao aumento da temperatura.

¹ A banda em 762nm está presente nas duas direções de excitação, entretanto na direção perpendicular é mais definida. Isto provavelmente é devido ao fato que na direção paralela temos moléculas excitadas e deve alterar um pouco a interação entre moléculas e diminuir então a banda de emissão do agregado.

Excitando o filme em 514 nm (Figura 4.4.2b), de forma geral, a emissão segue as mesmas tendências observadas na excitação em 405 nm (Fig. 4.4.2a) e, com bandas centradas em 577, 624, 694 e 760 nm à 30 K. A banda relacionada com a emissão do aceitador está deslocada para o vermelho em 15 nm, quando comparado com a Fig. 4.4.2a. Com o aumento da temperatura a intensidade relativa das bandas 577 e 624 nm, comparadas com a banda 694 (aceitador), diminui mais lentamente do que a relação observada para a Fig. 4.4.2a. Isto porque com excitação em 514 nm a contribuição na transição $\pi^*+1 \rightarrow \pi$ é menor do que com excitação em 405 nm, uma vez que a contribuição do doador é relativamente pequena. A banda em 760 nm não se altera e continua bem resolvida para a direção perpendicular. Finalmente, a fim de observar a emissão dos agregados moleculares, o filme foi excitado em 633 nm e não foi identificado nenhum sinal de emissão, indicando que a emissão desta banda ocorre por meio de processos de transferência de energia.

Para uma melhor visualização, os resultados descritos acima foram colocados em forma de gráfico, mostrado na Fig. 4.4.3. Os seguintes efeitos são observados: (i) a intensidade da emissão originada por excitação em 405 nm é maior do que a emissão originada por excitação em 514 nm, o que era esperado, pois todos os cromóforos são excitados; (ii) a emissão na direção paralela para ambas excitações são maiores que na direção perpendicular; (iii) a emissão com excitação em 405 nm é mais sensível à temperatura da amostra com uma dependência diferente para as direções paralela e perpendicular; e, (iv) a emissão devido à excitação em 514 nm, para ambas direções de polarização mostra pouca dependência com a temperatura com aproximadamente a mesma intensidade.

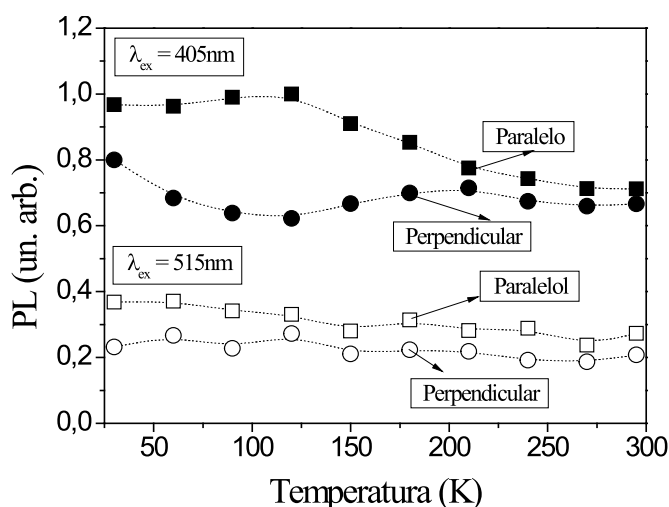


Figura 4.4.3. Intensidade de PL em função da temperatura do filme (30-290 K), analisados nas direções paralela e perpendicular e excitados em 405 nm e 514 nm.

4.4.3. Elipsometria de emissão

Através dos parâmetros de Stokes obtidos pela EE, estudamos a transferência de energia no LaPPS37. A forma usada para explicar uma certa quantidade de luz polarizada na emissão de um sistema polimérico isotrópico é baseado em um modelo que considera a existência de um regime estável onde a luz é absorvida por alguns cromóforos alinhados com a excitação, que absorverá e emitirá luz polarizada na mesma direção antes de perderem coerência devido à difusão de portadores. Na direção perpendicular não se espera que ocorra nenhuma emissão, a menos que haja através de outros processos fotofísicos, como a transferência de energia ou migração de cargas. No caso da transferência de energia alguns centros emissores (aceitadores) deverão assumir conformações que levarão a emissão na perpendicular. Tendo como base que a emissão na perpendicular ocorre por transferência de energia, foram analisados e quantificados os processos presentes no LaPPS37.

A Figura 4.4.4 mostra os dados da EE usando excitação polarizada linearmente paralela e excitações em 405 e 514 nm. Na Tabela 4.4.1 estão os resultados obtidos simulados com base na equação 2.3.2 para os parâmetros de Stokes correspondentes às emissões do LaPPS37 e, através da equação 2.3.5, o grau de polarização. Os dados foram analisados para cada situação em seu correspondente comprimento de onda de emissão, λ_D . Excitando o doador (fluoreno) à 405 nm, foi observado que a emissão relativa à $\pi^*+1 \rightarrow \pi+1$ (~525 nm) ocorre na mesma direção da excitação com $S_I < 0$ correspondendo a 40% da emissão total. Considerando os pequenos valores dos outros parâmetros de Stokes, supõe-se que 60% da emissão do doador é aleatória, devido a processos de transferência de energia (inter ou intramolecular) entre os cromóforos adjacentes.

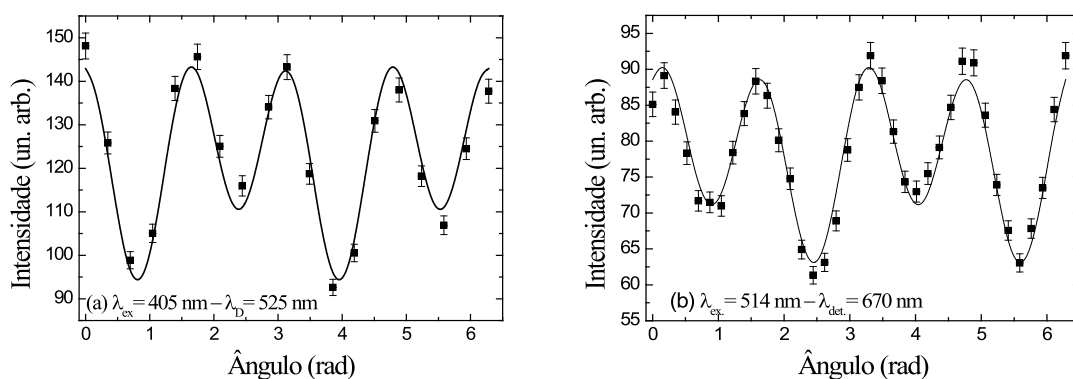


Figura 4.4.4. Curva de EE do LaPPS37 à temperatura ambiente (a) excitado à 405 nm e detectado à 525 nm e (b) excitado à 514 nm e detectado à 670 nm, para polarização da excitação na direção paralela.

Tabela 4.4.1. Parâmetros de Stokes S_0 , S_1 , S_2 e S_3 e grau de polarização P obtidos das curvas de EE para o LaPPS37 excitado com polarização linear. λ_{ex} (nm) e λ_{D} (nm) representa o comprimento de onda de excitação e de detecção, respectivamente.

λ_{ex} (nm)	λ_{D} (nm)	$S_1/S_0 \pm 0,01$	$S_2/S_0 \pm 0,01$	$S_3/S_0 \pm 0,01$	$P (\%) \pm 0,5$
405	525	-0,40	-0,05	-0,08	41,1
405	665	-0,11	-0,01	-0,03	11,5
405	760	-0,07	0,01	0,01	7,1
514	670	-0,30	-0,14	0,06	33,7
514	760	-0,08	0,05	0,01	9,5

A transição $\pi+1$ (~ 665 nm) apresenta a emissão na direção paralela relativa a excitação, com contribuição de 11% e $S_1 < 0$. A emissão na direção perpendicular mostra que a energia transferida provém do doador, uma vez que a excitação direta apenas pode produzir emissões na mesma direção da luz incidente. A transição $(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)$ (~ 760 nm) apresenta emissão totalmente aleatória, com todos os parâmetros aproximadamente nulos. A excitação em 514 nm mostra que para a transição π^*+1 (~ 665 nm) a emissão ocorre na direção paralela da excitação com $S_1 < 0$ correspondendo à 30% do total de luz emitida e com $S_2 < 0$, correspondendo à 14% da luz total emitida. Este resultado indica que os processos de transferência de energia uma menor proporção de portadores foto-excitados decaem radiativamente, preferencialmente na direção -45° em relação da direção de excitação. E S_3 é, mais uma vez, aproximadamente nulo.

Os resultados das excitações à 405 e 514 nm para a transição $(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)$ (~ 760 nm) mostram que a emissão é essencialmente isotrópica e que os parâmetros de Stokes são praticamente zero, concordando com a suposição que esta banda é relacionada a agregação molecular [66]. E mais, para testar que o filme *cast* é isotrópico, a amostra foi excitada com polarização circular à 405 nm e 514 nm e detectada em 665 nm (doador) e 670 nm (aceitador), respectivamente. Dessa forma, obteve-se pequenos valores de P ($< 1\%$) para ambas excitações, confirmando a suposição anterior.

A Figura 4.4.5 apresenta a deconvolução do espectro de emissão obtido usando luz circularmente polarizada com $\lambda_{\text{ex}}=405$ nm, à temperatura ambiente. Em 300 K não é evidente as cinco bandas mostradas na Fig. 4.4.2 à 30 K, portanto apenas quatro principais bandas foram consideradas. As bandas de emissão são (i) 529 e 572 nm ($\pi^*+1 \rightarrow \pi+1$), (ii) 669 nm ($\pi^* \rightarrow \pi$), e (iii) 769 nm ($(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)$), a contribuição relativa de cada transição, do total de

emissão, foi determinado como sendo 16,1%, 80,9% e 3,0%, respectivamente; os valores relativos de cada transição estão listados na Tabela 4.4.2.

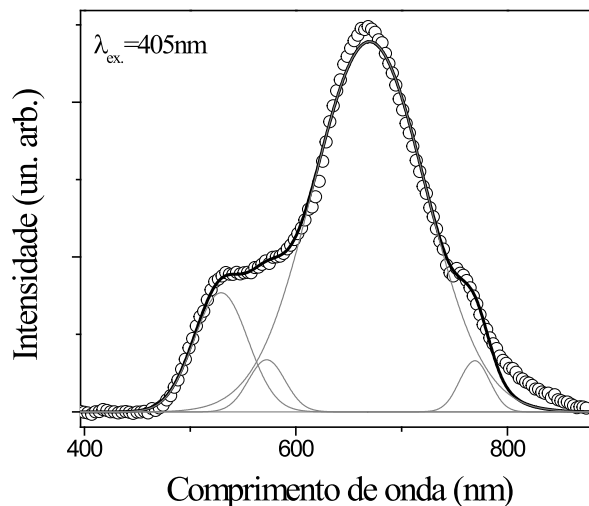


Figura 4.4.5. Espectro de PL do LaPPS37 à temperatura ambiente, foto-excitado em 405 nm com luz circularmente polarizada.

Tabela 4.4.2. Parâmetros de ajuste de multi-gaussianas para o espectro de PL do LaPPS37 (mostrado na Fig. 4.4.5). Onde, X_c representa o centro da banda, FWHM é a largura à meia altura, A representa a área por transição e E(%) o percentual para (i) $\pi^*+1 \rightarrow \pi+1 + h\nu_{Do}$: 529 and 572 nm, (ii) $\pi^* \rightarrow \pi + h\nu_{Ac}$: 669 nm e (iii) $(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$: 769 nm das bandas de emissão. Sendo que os índice subscritos *Do*, *Ac* e *pi* representam o doador, o aceitador e as espécies de empilhamento $\pi\pi$, respectivamente.

Transições	X_c (nm)	FWHM (nm)	A (un. arb.)	E(%)
$\pi^*+1 \rightarrow \pi+1 + h\nu_{Do}$	529	49,0	19,6	16,1
	572	31,9	5,9	
$\pi^* \rightarrow \pi + h\nu_{Ac}$	669	105,8	128,0	80,9
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$	769	25,1	4,7	3,0

Através do estudo realizado, foi construído a Tabela 4.4.3. Como mencionado, as espécies que absorvem são somente alinhadas na direção paralela (polarização do laser) algumas emitem na mesma direção da polarização da excitação, enquanto outras são descorrelacionadas por transferência de energia via processos de acoplamento elétron-fônon, por exemplo, e emitirão em direções aleatórias. Estes últimos são designados como "qualquer" doador, aceitador ou empilhamento $\pi\pi$ nas tabelas.

Tabela 4.4.3. Atribuições dos processos fotofísicos das transições do LaPPS37 com $\lambda_{\text{ex}} = 405\text{nm}$ (doador).

Processo	Descrições fotofísicas	Taxas e atribuições
$D + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow D^*$	Absorção	
$D^* \rightarrow D + h\nu_{D0}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	16,1% Emissão total do doador (Tab. 4.4.2) 60%
$D^* \rightarrow D'^*$	Conversão interna	Energia transferida para qualquer outra espécie doadora (Tab. 4.4.1)
$D'^* \rightarrow D' + h\nu_{D0}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	$0,6 \times 0,161 \times 100\% = 9,7\%$ Emissão de algum outro doador
$D^* \rightarrow A^*$	Transferência doador-aceitador	
$A^* \rightarrow A + h\nu_{Ac}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	80,9% Emissão total do aceitador (Tab. 4.4.2) 89,0%
$D^* \rightarrow A'^*$	Conversão Interna	Energia transferida para qualquer outra espécie aceitadora (Tab. 4.4.1)
$A'^* \rightarrow A' + h\nu_{Ac}$	Relaxação vibraconal + Fluorescência	$0,89 \times 0,81 \times 100\% = 72,1\%$ Emissão de algum outro aceitador
$D^* \rightarrow (\pi\pi)^*$ e $D^* \rightarrow A^* + A^*$ $\rightarrow (\pi\pi)^*$	Transferência do doador ou aceitador para empilhamento $\pi\pi$	
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	3,0% Emissão total do empilhamento $\pi\pi$ (Tab. 4.4.2) 93%
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)'^*$	empilhamento $\pi\pi$	Energia transferida para qualquer outro sítio empilhado $\pi\pi$ (Tab.4.4.1)
$(\pi\pi)'^* \rightarrow (\pi\pi)' + h\nu_{pi}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	$0,93 \times 0,03 \times 100\% = 2,8\%$ Emissão de algum outro sítio empilhado $\pi\pi$

Considerando os resultados da EE (Tabela 4.4.1) e da deconvolução espectral (Tabela 4.4.2), os percentuais da energia de migração dos éxcitons luminescentes devido ao caráter doador-aceitador e a interação polímero/polímero foram estimados. Para a banda do doador luminescente $D + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow D^*$, a contribuição na emissão do doador é aproximadamente 16,1% (Tabela 4.4.2), $D^* \rightarrow D + h\nu_{D_0}$. A EE (Tabela 4.4.1) determina que 60% da emissão do doador está em direções aleatórias, como os processos $D^* \rightarrow D'^*$ e $D'^* \rightarrow D' + h\nu_{D_0}$ e 40% da emissão do doador permanece na mesma direção de polarização da excitação (paralelo, ver Tabela 4.4.1 parâmetro S_I). Dessa forma, a migração dos portadores foto-excitados foram calculados como: $0,161 \times 0,60 \times 100\% = 9,7\%$. Não foi possível distinguir o percentual da energia de migração do doador $D^* \rightarrow D'^*$ devido a processos inter- ou intra cadeias na direção paralelo, mesma direção de excitação. Os cálculos subsequentes para o aceitador e agregados moleculares seguem o mesmo procedimento descrito para o doador. Os resultados implicam que aproximadamente 81% do total de emissão de LaPPS37 corresponde a migração dos portadores foto-excitados do doador para o aceitador, quando o doador é excitado em 405 nm. Os resultados da EE mostraram que desse montante, 89% representa a emissão em diferentes direções em relação à excitação. Sendo 72% da emissão do aceitador provém de diferentes direções. Ainda, apenas 2,8% da emissão foi devido a migração de energia do doador ou aceitador para os agregados moleculares (empilhamento $\pi\pi$). Os resultados demonstram de maneira quantitativa o forte processo de migração de energia neste sistema DA, sendo no mínimo de 84,6% ($9,7+72,1+2,8\%$) para éxcitons luminescentes foto-excitados partindo do doador para outros sítios.

As análises realizadas para a excitação em 514 nm são apresentadas na Figura 4.4.6 e nas Tabelas 4.4.4 e 4.4.5. Considerando as bandas de emissão em 300 K: (i) 583 nm ($\pi^{*+1} \rightarrow \pi+1$), (ii) 684 nm ($\pi^* \rightarrow \pi$) e (iii) 771 nm ($(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)$), a proporção relativa de cada transição radiativa para o total de emissão foram determinadas: 6,5%, 86,6% e 6,9%, respectivamente, como listado na Tabela 4.4.4. Considerando somente as atribuições para o aceitador, a Tabela 4.4.5 foi construída usando os dados obtidos a partir do espectro da Fig. 4.4.6. Como resultado, excitando o aceitador, 67,0% dos portadores foto-excitados luminescentes transferem energia para diferentes cromóforos. É interessante notar o decréscimo no percentual da migração dos portadores no plano do filme para o grupo aceitador (tiofeno-benzotiadiazol-tiofeno). Isto provavelmente é devido a baixa intensidade de absorção do grupo fluoreno no respectivo comprimento de onda de excitação.

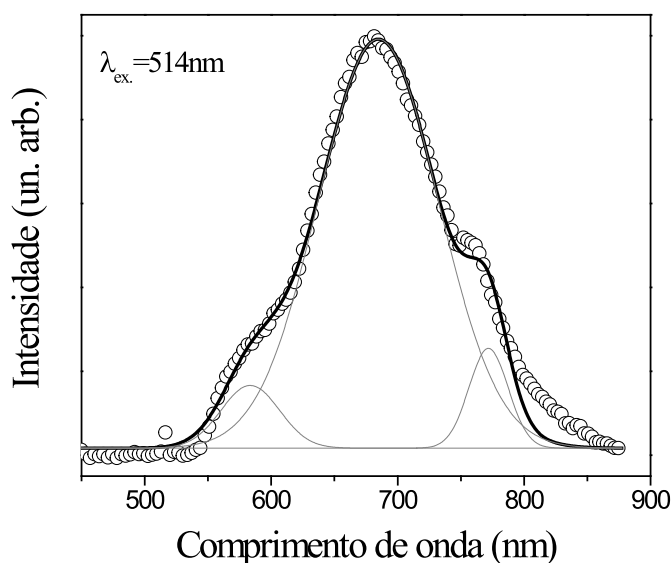


Figura 4.4.6. Espectro de PL do LaPPPS37 à temperatura ambiente foto-excitado em 514 nm com luz circularmente polarizada.

Tabela 4.4.4. Parâmetros de ajuste de multi-gaussianas para o espectro de PL do LaPPPS37 (mostrado na Fig. 4.4.6). X_c representa o centro da banda, FWHM é a largura à meia altura, A representa a área por transição, E(%) o percentual para (i) $\pi^*+1 \rightarrow \pi+1 + h\nu_{Do}$: 529 and 572 nm, (ii) $\pi^* \rightarrow \pi + h\nu_{Ac}$: 669 nm e (iii) $(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$: 769 nm das bandas de emissão. Sendo que os índices subscritos *Do*, *Ac* e *pi* representam o doador, o aceitador e as espécies de empilhamento $\pi\pi$, respectivamente.

Transição	X_c (nm)	FWHM (nm)	A (a.u.)	E(%)
$\pi^*+1 \rightarrow \pi+1 + h\nu_{Do}$	583	44,1	8,6	6,5
$\pi^* \rightarrow \pi + h\nu_{Ac}$	684	93,8	116,0	86,6
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$	771	28,1	9,3	6,9

Tabela 4.4.5. Atribuições dos processos fotofísicos das transições do LaPPS37 com λ_{ex} = 514 nm (aceitador).

Processos	Descrição fotofísica	Taxas e atribuições
$A + h\nu_{ex} \rightarrow A^*$	Absorção	
$A^* \rightarrow A + h\nu_{Ac}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	86,6% Emissão total do aceitador (Tab. 4.4.4) 70,0%
$A^* \rightarrow A'^*$	Conversão interna	Energia transferida para qualquer outra espécie aceitadora (Tab. 4.4.1)
$A'^* \rightarrow A' + h\nu_{Ac}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	$0,70 \times 0,866 \times 100\% = 60,6\%$ Emissão de qualquer outro aceitador
$A^* \rightarrow (\pi\pi)^*$	Transferência do doador para empilhamento $\pi\pi$	
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi) + h\nu_{pi}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	6,9% Emissão total do empilhamento $\pi\pi$ (Tab. 4.4.4) 92,0%
$(\pi\pi)^* \rightarrow (\pi\pi)'^*$	empilhamento $\pi\pi$	Energia Transferida para qualquer outro empilhamento $\pi\pi$ (Tab. 4.4.1)
$(\pi\pi)'^* \rightarrow (\pi\pi)' + h\nu_{pi}$	Relaxação vibracional + Fluorescência	$0,92 \times 0,069 \times 100\% = 6,4\%$ Emissão de qualquer outro empilhamento $\pi\pi$

4.4.4. Conclusão

Os resultados apresentados demonstram que a grande maioria dos éxcitons formados nos doadores são transferidos para os aceptadores em direções aleatórias. Este processo depende do comprimento de onda de excitação e pode ocorrer via caminhos inter- ou intramolecular. A transferência do doador D (fluoreno) para o aceitador A (tiofeno-benzodiatiazol-tiofeno) representa 81% do total de emissão (Tab. 4.4.2) quando o doador é foto-excitado (405 nm). Contudo, excitando a amostra em 405 nm não há a absorção direta do aceitador, indicando que toda a emissão provém da transferência de energia do doador. Este dado está de acordo com dados da literatura amplamente divulgadas para copolímeros DA, incluindo o trabalhos experimentais e teóricos [62, 64, 66, 67]. Analisando a polarização na emissão é possível propor um modelo dos processos fotofísicos e demonstrar pela, primeira vez, a possibilidade de quantificá-los para polímeros com grupos doador, aceitador e com sítios moleculares agregados.

5 - Considerações Finais

Com base nos estudos efetuados neste trabalho, foi possível observar a forte correlação entre os mecanismos de transferência de energia e a polarização da luz emitida. Principalmente devido a possibilidade de quantificar a polarização da luz através dos parâmetros de Stokes. Estes estudos também são relevantes em termos do desenvolvimento de dispositivos, onde através de métodos considerados de baixo custo é possível preparar os materiais (filmes poliméricos) e investigar suas propriedades fotofísicas.

É possível considerar os aspectos desta correlação, entre transferência de energia e da polarização da luz, em diferentes abordagens utilizando polímeros com características eletrônicas distintas. Como foi o caso desse trabalho, onde utilizou-se três polímeros diferentes, o PPV, o P3OT e o LaPPS37. Então, com o auxílio da análise da luz polarizada na emissão e na absorção foram investigadas algumas de suas propriedades fotofísicas fundamentais. Assim segue uma breve descrição das principais conclusões de cada sistema estudado.

Nos estudos com o PPV foi possível observar a transferência de energia em função da espessura dos filmes poliméricos. Também foi possível observar, que mesmo havendo anisotropia no arranjo molecular das cadeias poliméricas, o crescimento dos filmes são aleatórios devido à formação de *clusters*, os quais são fortemente correlacionados. Implicando em uma superfície nanoestruturada devido a esses efeitos supramoleculares. Outra informação importante, obtida dos estudos fotofísicos do PPV foi os efeitos de interface substrato/polímero. Na interface os estados eletrônicos são mais localizados (princípio de Frank-Condon) e, conseqüentemente os efeitos de transferência de energia são menores. Isto é, próximo da superfície do substrato os processos de difusão de carga devem prevalecer pois haverá menos estados eletrônicos vibracionais acessíveis, diminuindo a probabilidade da ocorrência das transferências de energia do tipo Förster, por exemplo. Assim, através de uma análise detalhada foi possível estimar com certa precisão que os efeitos de interface são importantes para filmes de até a espessuras da ordem de 40-50 nm. Dessa forma, os fenômenos de interface devem ser considerados no desenvolvimento de dispositivos baseados em filmes finos de semicondutores orgânicos.

Nos estudos fotofísicos de filmes isotrópicos de P3OT foi observado que a luz emitida é parcialmente polarizada, quando a fonte de excitação é polarizada linearmente, o que não é esperado. No entanto, foi possível relacionar a emissão polarizada com a dopagem nos filmes poliméricos. Assim, concluímos que o dopante desempenha a função de "separador", uma barreira para os portadores fotoexcitados, fazendo com que a transferência de energia seja reduzida. Analisando o grau de polarização em função do nível de dopagem, foi possível observar que o P atinge seu valor máximo quando a concentração do ES é de 0,100 M, para o preparo dos filmes poliméricos. Esta concentração coincide com os valores propostos na literatura [6, 7, 30, 102, 103] para a obtenção de melhores amostras. Dessa maneira, o estudo da polarização da luz pode ser utilizada para investigar o grau de dopagem em filmes poliméricos luminescentes.

Por fim, nos estudos do LaPPS37, o qual constitui-se em uma estrutura DA, foi observado que a grande maioria dos éxcitons formados nos doadores são transferidos para os aceitadores em direções aleatórias e ocorre via caminhos inter- ou intramolecular. Quando excitado em 405 nm não há absorção direta do aceitador, o que indica que toda a emissão provém da transferência de energia do doador. Com a análise da polarização da luz emitida foi possível, pela primeira vez, construir um modelo dos processos fotofísicos e quantificá-los, tanto para o doador quanto para o aceitador.

Muitas técnicas de caracterização ópticas tem sido utilizadas para estudar os polímeros conjugados luminescentes com o objetivo de determinar, não só a estrutura eletrônica, mas os processos de síntese, estrutura, processamento e interfaces. As várias técnicas são, em geral, usadas nos estudos das propriedades fotofísicas desses materiais. No entanto, essas técnicas não descrevem todos os estados de polarização da luz, o que as tornam complicadas para o estudo da transferência de energia em termos da polarização da luz emitida. Neste sentido, a técnica de elipsometria de emissão é muito eficiente e de baixo custo, pois permite uma caracterização completa da polarização da luz analisada através dos parâmetros de Stokes. Deste modo, foi possível estudar e correlacionar a polarização da luz emitida e absorvida com a transferência de energia dos portadores foto-excitados em sistemas poliméricos. E, podemos concluir, que a polarização nos estudos de transferência de energia nos semicondutores orgânicos é tão importante quanto os *spins* são para os semicondutores inorgânicos.

6 - Referências Bibliográficas

1. Singh, R., et al., *Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films*, in *Polymer*. 2005. p. 9126-9132.
2. Marletta, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de Polímeros Emissores de Luz*, in *Instituto de Física*. 2001, Universidade de São Paulo: São Carlos.
3. Therezio, E.M., et al., *Substrate/semiconductor interface effects on the emission efficiency of luminescent polymers*. *Journal of Applied Physics*, 2011. **110**(4): p. 044504-6.
4. Beaujuge, P.M., Amb, C.M., Reynolds, J.R., *Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor-Acceptor Interactions*. *Accounts of Chemical Research*, 2010. **43**(11): p. 1396-1407.
5. van Müllekom, H.A.M., et al., *Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers*. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2001. **32**(1): p. 1-40.
6. Therézio, E.M., *Síntese Eletroquímica, Caracterização e Análise das Propriedades Ópticas do Poli(3-octiltiofeno)(P3OT)*, in *Departamento de Física*. 2009, Universidade Estadual de Londrina: Londrina. p. 110.
7. Therézio, E.M., et al., *Analysis of the Optical Properties of Poly(3-octylthiophene) Partially Dedoped*. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2011. **24** p. 640.
8. Nogueira, S.L., *Síntese e Caracterização de Sistemas Orgânicos Semicondutores Baseados em TiofenoFenileno para Aplicação em Células Fotovoltaicas*, in *Instituto de Física*. 2012, Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia.
9. Therézio, E.M., et al., *Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces*, in *Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale*, V. Nalladega, Editor. 2012, InTech.
10. Therézio, E.M., et al., *Thickness and annealing temperature effects on the optical properties and surface morphology of layer-by-layer poly(p-phenylene vinylene)+dodecylbenzenesulfonate films*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011. **49**(3): p. 206-213.
11. Marletta, A., et al., *Photo-irradiation effects on the surface morphology of poly(p-phenylene vinylene) films*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(10): p. 3018-3023.

12. Gaab, K.M., Bardeen, C.J., *Anomalous Exciton Diffusion in the Conjugated Polymer MEH-PPV Measured Using a Three-Pulse Pump-Dump-Probe Anisotropy Experiment*. The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(49): p. 10801-10806.
13. Alliprandini-Filho, P., *Aplicação da Técnica de Elipsometria de Emissão para a Caracterização de Materiais Luminescentes*, in *Instituto de Física*. 2012, Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia.
14. Alliprandini-Filho, P., et al., *Induced Secondary Structure in Nanostructured Films of Poly(p-phenylene vinylene)*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2009. **9**: p. 5981-5989.
15. Alliprandini-Filho, P., et al., *Measurement of the Emitted Light Polarization State in Oriented and Non-Oriented PPV Films*. Macromolecular Symposia, 2006. **245-246**(1): p. 406-409.
16. Alliprandini-Filho, P., et al., *Partially polarized fluorescence emitted by MEHPPV in solution*. Chemical Physics Letters, 2009. **469**(1-3): p. 94-98.
17. Kaito, A., Nakayama, K., Kanetsuna, H., *Infrared dichroism and visible-ultraviolet dichroism studies on roller-drawn polypropylene and polyethylene sheets*. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 1987. **26**(3): p. 281 - 306.
18. Valeur, B., *Molecular Fluorescence* 2002, Weinheim WILEY-VCH.
19. Berova, N., Nakanishi, K., Woody, R.W., *Circular Dichroism: Principles and Applications*. 1994: Wiley-VCH.
20. Lin, S.H., *Band Shape of the Circular Dichroism*. The Journal of Chemical Physics, 1971. **55**(7): p. 3546-3554.
21. Shirvani-Mahdavi, H., Mohajerani, E., Wu, S.-T., *Circularly polarized high-efficiency cholesteric liquid crystal lasers with a tunable nematic phase retarder*. Optics Express, 2009. **18**(5): p. 5021-5027.
22. Oda, M., et al., *Circularly Polarized Electroluminescence from Liquid-Crystalline Chiral Polyfluorenes*. Advanced Materials, 2000. **12**(5): p. 362-365.
23. Collet, E., ed. *Polarized Light: Fundamentals and Applications*. 1993, Marcel Dekker: New York, Basel, Hong Kong.
24. da Silva, M.A.T., et al., *Identification of the optically active vibrational modes in the photoluminescence of MEH-PPV films*. The Journal of Chemical Physics, 2008. **128**: p. 094902-1 - 094902-5.
25. Marletta, A., et al., *Highly Oriented Langmuir-Blodgett Films of Poly(p-phenylenevinylene) Using a Long Chain Sulfonic Counterion*. Macromolecules, 2000. **33**(16): p. 5886-5890.
26. Marletta, A., et al., *Rapid Conversion of Poly(p-phenylenevinylene) Films at Low Temperatures*. Advanced Materials, 2000. **12**(1): p. 69-74.

27. Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
28. Therézio, E.M., et al., *Emission Ellipsometry as a Tool for Optimizing the Electrosynthesis of Conjugated Polymers Thin Films*. Thin Solids Films, 2013: p. in Press.
29. Skompska, M., *Quartz crystal microbalance study of electrochemical deposition of poly(3-dodecylthiophene) films on Au electrodes*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(22-23): p. 3841-3850.
30. Micaroni, L., De Paoli, M.-A., *Photoelectrochemistry of poly(3-methylthiophene), I: Surface morphology and thickness effect*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996. **43**(1): p. 79-91.
31. Valaski, R.r., et al., *The electronic behavior of poly(3-octylthiophene) electrochemically synthesized onto Au substrate*. Brazilian Journal of Physics, 2003. **33**: p. 392-397.
32. Melo, C.P., *Polímeros Condutores*. Ciência Hoje, 1987. **6**: p. 39-47.
33. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
34. Atkins, P., Paula, J., *ATIKINS: Físico-Química*. 2002, Rio de Janeiro: LTC - Livros técnicos e Científicos Editora S.A.
35. Eisberg, R., Resnick, R. *Física Quântica*. 1979, Rio de Janeiro: Elsevier editora Ltda.
36. Peierls, R., *Quantum Theory of Solids*. 1955: UK : Oxford University Press.
37. Ohmori, Y., et al., *Visible-Light Electroluminescent Diodes Utilizing Poly(3-alkylthiophene)*. Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**(Part 2, No. 11B): p. L1938.
38. Yoshino, K., et al., *Thermochromism, Photochromism and Anomalous Temperature Dependence of Luminescence in Poly(3-Alkylthiophene) Film*. Japanese Journal of Applied Physics, 1988. **27**(Part 2, No. 4): p. L716.
39. Yoshino, K., et al., *Anomalous Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Polythiophene Derivatives Substituted with Long Alkyl Chain*. Japanese Journal of Applied Physics, 1989. **27**(Part 2, No. 8): p. L1410.
40. Dexter, D.L., *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. The Journal of Chemical Physics, 1953. **21**(5): p. 836-850.
41. Lakowicz, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1983, New York: New York Plenum Press.
42. Förster, T., *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik, 1948. **437**(1-2): p. 55-75.

-
43. Narayan, M.R., Singh, J. *Roles of binding energy and diffusion length of singlet and triplet excitons in organic heterojunction solar cells*. *physica status solidi (c)*, 2012. **9**(12): p. 2386-2389.
 44. Lucarz, F., *Silicon nanocrystals in erbium-doped silica for optical amplifiers*, in *Department of Electronic and Electrical Engineering*. 2003, University College London: London.
 45. Pankove, J.I., *Optical Processes in Semiconductors* 1971, New York: Dover Publications.
 46. Ullrich, B., et al., *The influence of self-absorption on the photoluminescence of thin film CdS demonstrated by two-photon absorption*. *Optics Express*, 2001. **9**(3): p. 116-120.
 47. Krumer, Z., et al. *Tackling self-absorption in luminescent solar concentrators with type-II colloidal quantum dots*. in *Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress*: Optical Society of America.
 48. Halliday, D.A., et al., *A study on the elimination reaction of sulfonium polyelectrolyte precursor polymers to poly(p-phenylenevinylene)*. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992(22): p. 1685-1687.
 49. Massardier, V., Guyot, A., Tran, V.H., *Direct conversion of sulfonium precursors into poly(p-phenylene vinylene) by acids*. *Polymer*, 1994. **35**(7): p. 1561-1563.
 50. Halliday, D.A., et al., *Determination of the average molecular weight of poly(P-phenylenevinylene)*. *Synthetic Metals*, 1993. **55**(2-3): p. 902-907.
 51. Yang, S.-H., et al., *Synthesis and luminescence of red MEH-PPV:P3OT polymer*. *Displays*, 2008. **29**(3): p. 214-218.
 52. Wu, Y., Hu, B., *Metal electrode effects on spin-orbital coupling and magnetoresistance in organic semiconductor devices*. *Applied Physics Letters*, 2006. **89**(20): p. 203510-3.
 53. Yang, Y., Heeger, A.J., *Polyaniline as a transparent electrode for polymer light-emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency*. *Applied Physics Letters*, 1994. **64**(10): p. 1245-1247.
 54. Fitrilawati, F., et al., *Planar waveguides of PPV derivatives: attenuation loss, third-harmonic generation and photostability*. *Optical Materials*, 2003. **21**(1-3): p. 511-519.
 55. Tseng, S.-R., et al., *High-efficiency blue multilayer polymer light-emitting diode fabricated by a general liquid buffer method*. *Synthetic Metals*, 2008. **158**(3-4): p. 130-134.
 56. Huang, Y.F., et al., *Nanostructure-Dependent Vertical Charge Transport in MEH-PPV Films*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(15): p. 2902-2910.

-
57. Çirpan, A., et al., *Conducting graft copolymers of poly(3-methylthienyl methacrylate) with pyrrole and thiophene*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. **40**(23): p. 4131-4140.
58. Fujii, A., et al., *Emission enhancement in electroluminescent diode utilizing poly(3-alkylthiophene) doped with oxadiazole derivative*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1995. **28**(10): p. 2135.
59. Roncali, J., *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*. Chemical Reviews, 1992. **92**(4): p. 711-738.
60. Bobacka, J., Grzeszczuk, M., Ivaska, A., *Electron transfer at conducting polymer film electrodes: mechanism and kinetics of ferrocene oxidation at poly(3-octylthiophene)*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **427**(1-2): p. 63-69.
61. Wang, G., et al., *Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host*. Journal of Luminescence, 1996. **68**(1): p. 49-54.
62. Beaujuge, P.M., Amb, C.M., Reynolds, J.R., *Spectral Engineering in π -Conjugated Polymers with Intramolecular Donor-Acceptor Interactions*. Accounts of Chemical Research, 2012. **43**(11): p. 1396-1407.
63. Akcelrud, L., *Laboratório de Polímero Paulo Scarpa - Cartilha*. 2010: Curitiba.
64. Banerji, N., et al., *Breaking Down the Problem: Optical Transitions, Electronic Structure, and Photoconductivity in Conjugated Polymer PCDTBT and in Its Separate Building Blocks*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(21): p. 11456-11469.
65. Gibson, G.L., McCormick, T.M., Seferos, D.S., *Atomistic Band Gap Engineering in Donor-Acceptor Polymers*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(1): p. 539-547.
66. Canestraro, C.D., et al., *The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor-acceptor-donor copolymers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **95**(8): p. 2287-2294.
67. Rodrigues, P.C., et al., *Electronic Structure and Optical Properties of an Alternated Fluorene-Benzothiadiazole Copolymer: Interplay between Experimental and Theoretical Data*. The Journal of Physical Chemistry A, 2012. **116**(14): p. 3681-3690.
68. Dalkiranis, G.G., et al., *Annealing temperature effects on the azodye photoisomerization processes of layer-by-layer self-assembled poly(p-phenylenevinylene)/Congo red thin films*. Journal of Luminescence, 2012. **134**: p. 842-846.
69. Rios, E.C., *Dispositivos Eletrocrômico baseado no poli(3-metiltiofeno)*, in *Departamento de Química*. 2007, Universidade Federal do Paraná: Curitiba.
70. Anjo, D.M., et al., *Diffusion Coefficients of Phenolic Aromatics by Chronocoulometry at the Glassy Carbon Electrode*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1994. **39**(4): p. 813-816.

-
71. Cottrell, F.G., *Z. Phys. Chem.*, 1903. **42**: p. 385.
 72. Macdonald, D.D., *Transient techniques in electrochemistry*. 1981, New York: Plenum Press. 310.
 73. Koizumi, H., Dougauchi, H., Ichikawa, T., *Mechanism of Dedoping Processes of Conducting Poly(3-alkylthiophenes)*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(32): p. 15288-15290.
 74. Rodrigues, P., et al., *Photophysical and photovoltaic properties of a PPV type copolymer containing alternated fluorene and thiophene units*. *Journal of Polymer Research C7 - 9828*, 2012. **19**(3): p. 1-9.
 75. Zhang, X., et al., *Highly dichroic benzo-2,1,3-thiadiazole dyes containing five linearly [small pi]-conjugated aromatic residues, with fluorescent emission ranging from green to red, in a liquid crystal guest-host system*. *Journal of Materials Chemistry*, 2006. **16**(8): p. 736-740.
 76. Nalladega, V., ed. *Scanning Probe Microscopy Physical property characterization at nanoscale*. 2012, InTech: Rijeka. 242.
 77. Costa, L.D.F., et al., *Statistical characterization of morphological features of layer-by-layer polymer films by image Analysis*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003. **3**(3): p. 257-261.
 78. Akcelrud, L., *Electroluminescent polymers*. *Progress in Polymer Science*, 2003. **28**(6): p. 875-962.
 79. Marin, P., Szablewski, M., *Langmuir - Blodgett systems. Operational manual* ed. F. Grunfeld. 1992, Helsinki: Nima technology Ltd.
 80. Meristoudi, A., Pispas, S., Vainos, N., *Self-assembly in solutions of block and random copolymers during metal nanoparticle formation*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008. **46**(14): p. 1515-1524.
 81. Arnold, M.S., et al., *Broad Spectral Response Using Carbon Nanotube/Organic Semiconductor/C60 Photodetectors*. *Nano Letters*, 2009. **9**(9): p. 3354-3358.
 82. Marletta, A., et al., *Enhanced Optical Properties of Layer-by-Layer Films of Poly(p-phenylenevinylene) Alternated with a Long Chain Counterion and Converted at Low Temperatures*. *Macromolecules*, 2002. **35**(24): p. 9105-9109.
 83. Woo, H.S., et al., *Optical spectra and excitations in phenylene vinylene oligomers*. *Synthetic Metals*, 1993. **59**(1): p. 13-28.
 84. Zhao, Y., Wang, G.-C., Lu, T.M., *Characterization of amorphous and crystalline rough surface: principles and applications - Experimental methods in the physical sciences*. Vol. 37. 2001, New York: Academic Press.
 85. Thomas, T.R., *Rough surface*. 1999, London: Imperial College Press.

86. Bennet, J.M., Mattsson, L. *Introduction to Surface roughness and scattering*. 1989, New York: Optical Society of America.
87. Cimrová, V., et al., *Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique*. *Advanced Materials*, 1996. **8**(2): p. 146-149.
88. Choi, M.-C., Kim, Y., Ha, C.-S., *Polymers for flexible displays: From material selection to device applications*. *Program Polymer Science*, 2008. **33**: p. 581-630.
89. Gebhardt, V., et al., *Electroluminescent Behavior of a Homologous Series of Phenylenevinylene Oligomers*. *Advanced Materials*, 1999. **11**: p. 119-123.
90. Jönsson, S.K.M., et al., *The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT-PSS) films*. *Synthetic Metals*, 2003. **139**: p. 1-10.
91. Marletta, A., et al., *Enhanced optical and electrical properties of layer-by-layer luminescent films*. *Journal Applied Physics* 2003. **94** (9): p. 5592-5598.
92. Poças, L.C., et al., *Annealing effects on conductivity and optical properties of the PAni layer in ITO/PAni/PPV+DBS/Al polymer light-emitting diodes*. *Journal Physics: Condensed Matter* 2007. **19**: p. 436221.
93. Marletta, A., et al., *Controlling the absorption and emission properties of polyparaphenylenevinylene films*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008. **354**(42-44): p. 4856-4859.
94. Pankove, J.I., *Optical Process in Semiconductors*. 1975, New York: Dover Publications.
95. Narwark, O., et al., *Spectroscopic characterization of p-phenylene vinylene (PV) oligomers. Part II: Selected 2,5-diheptyl substituted PV-oligomers*. *Chemical Physics*, 2003. **294**(1): p. 17-30.
96. Becker, H., Burns, S.E., Friend, R.H., *Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*. *Physical Review B*, 1997. **56**(4): p. 1893-1905.
97. Safonov, A.N., et al., *Modification of polymer light emission by lateral microstructure*. *Synthetic Metals*, 2001. **116**(1-3): p. 145-148.
98. Lidzey, D.G., et al., *Control of photoluminescence emission from a conjugated polymer using an optimised microactivity structure*. *Chemical Physics Letters*, 1996. **263**(5): p. 655-660.
99. Guillet, J., *Polymer Photophysics and Photochemistry*. 1987, Cambridge: Cambridge University Press.
100. Gurau, M.C., et al., *Measuring Molecular Order in Poly(3-alkylthiophene) Thin Films with Polarizing Spectroscopies*. *Langmuir*, 2006. **23**(2): p. 834-842.

101. Park, Y.D., et al., *Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors*. Organic Electronics, 2006. **7**(6): p. 514-520.
102. Latonen, R.-M., Kvarnström, C., Ivaska, A., *Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene)*. Electrochimica Acta, 1999. **44**(12): p. 1933-1943.
103. Adams, R.N., ed. *Electrochemistry at solid electrodes*. 1969, Marcel Dekker: New York.
104. McCullough, R.D., et al., *Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)*. The Journal of Organic Chemistry, 1993. **58**(4): p. 904-912.
105. Zhou, L., Gao, Z.-Q., Huang, H., *Poly-3-octylthiophene films with ultra high tensile strength and flexibility*. Materials Letters, 1998. **37**(4-5): p. 182-186.
106. Yoshino, K., et al., *Electrical and optical properties of poly(3-alkylthiophene)*. Synthetic Metals, 1989. **28**(1-2): p. 349-357.
107. Shin, C.-K., Lee, H., *Effect of alkyl side-chain length and solvent on the luminescent characteristics of poly(3-n-alkylthiophene)*. Synthetic Metals, 2004. **140**(2-3): p. 177-181.
108. Tozoni, J.R., et al., *De-aggregation of polyfluorene derivative by blending with a series of poly(alkyl methacrylate)s with varying sidegroup sizes*. European Polymer Journal, 2009. **45**(8): p. 2467-2477.
109. Tozoni, J.R., et al., *De-aggregation of a polyfluorene derivative in clay nanocomposites: A photophysical study*. European Polymer Journal, 2011. **47**(12): p. 2259-2265.
110. Scherf, U., List, E.J.W., *Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure–Property Relationships*. Advanced Materials, 2002. **14**(7): p. 477-487.
111. Spano, F.C., *The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates*. Accounts of Chemical Research, 2009. **43**(3): p. 429-439.
112. Clark, J., et al., *Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene*. Physical Review Letters, 2007. **98**(20): p. 206406.

7 - Anexo I - PL polarizada

Para calcular a anisotropia dos filmes automontados de PPV+DBS, realizamos medidas de fotoluminescência polarizada à temperatura ambiente. O cálculo do fator de anisotropia é dado por:

$$r = \frac{I_{//,//} - GI_{//,\perp}}{I_{//,//} + 2GI_{//,\perp}}, \quad (\text{AII.1})$$

onde $I_{//,//}$ é a emissão devido a excitação paralela e detectada com o polarizador paralelo à direção de deposição do filme e $I_{//,\perp}$ é a emissão devido a excitação paralela e detectada com o polarizador perpendicular à direção pré determinada. Assim, se $r=1$, temos que o filme é totalmente anisotrópico, ou ordenado. Se $r=0$, o filme é totalmente isotrópico, ou aleatório [41]. E o G , na equação (AII.1) é dado por:

$$G = \frac{I_{\perp,//}}{I_{\perp,\perp}} \quad (\text{AII.2})$$

onde $I_{\perp,//}$ é a emissão devido a excitação perpendicular detectada com o polarizador paralelo à direção pré-determinada e, $I_{\perp,\perp}$ é a emissão devido a excitação perpendicular detectada com o polarizador perpendicular à direção pré-determinada.

Na Figura AII.2 mostramos os gráficos de fotoluminescência polarizada e da anisotropia em função do comprimento de onda para as amostras L50 e H50 e na Tabela AII.1 os valores obtidos para a anisotropia média de todas as amostras.

Tabela AI.1. Anisotropia média dos filmes automontados de PPV+DBS.

Amostra	r
L05	0,57
L25	0,41
L50	0,32
L75	0,29
H05	0,57
H25	0,49
H50	0,36
H75	0,34

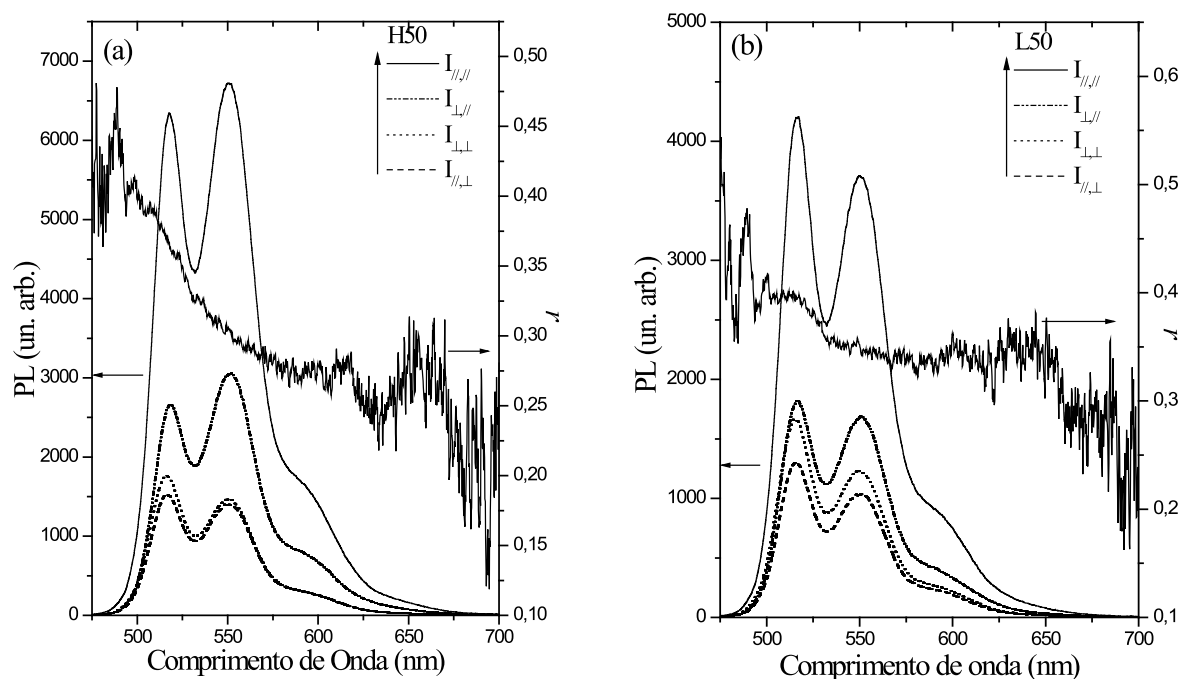


Figura AII.1. Espectros de fotoluminescência polarizada, a temperatura ambiente, das amostras (a) H50 e (b) L50 e a curva da anisotropia de cada amostra.

Da Figura AII.1 e da tabela AII.1, podemos ver que a temperatura de conversão pouco influencia na anisotropia média dos filmes, cujo valor é de aproximadamente 0,3 a 0,4 na região de emissão do PPV, sendo esta mais afetada pela espessura dos filmes. Isto ocorre devido a uma diminuição na influência do substrato no ordenamento molecular conforme o filme vai ficando mais espesso. Este resultado é coerente com o fato do crescimento aleatório via “clusters” em filmes automontados. Efeitos de interface vidro/polímero fazem com que as cadeias fiquem mais alinhadas, tornando o fator anisotropia, r , maior, apesar do substrato não apresentar aparentemente nenhum ordenamento inicial.

8 - Anexo II - Publicações

Trabalhos publicados:

Artigos:

1. Eralci Moreira Therézio, Erick Piovesan, Maria Letícia Vega, Raigna A. Silva, Osvaldo N. Oliveira Jr., Alexandre Marletta. *Thickness and annealing temperature effects on the optical properties and surface morphology of layer-by-layer poly(p-phenylene vinylene)+dodecylbenzenesulfonate films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(3): p. 206-213.
2. Eralci M. Therézio, Erick Piovesan, Marco Anni, R. A. Silva, Osvaldo N. Oliveira Jr., Alexandre Marletta. *Substrate/semiconductor interface effects on the emission efficiency of luminescent polymers*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(4): p. 044504-6.
3. Eralci Moreira Therézio, José L. Duarte, Edson Laureto, E. Di Mauro, Ivan F. L. Dias, Alexandre Marletta, Henrique de Santana. *Analysis of the optical properties of poly(3-octylthiophene) partially dedoped*. Journal of Physical Organic Chemistry (Print), 2011. **24**: p. 640-645.
4. Eralci Moreira Therézio, Flavio Franchello, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, Mauricio Foschini, Otávio L Bottecchia, Henrique de Santana, José L. Duarte, Alexandre Marletta. *Emission Ellipsometry as a Tool for Optimizing the Electrosynthesis of Conjugated Polymers Thin Films*. Thin Solids Films, 2013. **527**: p. 255-260.
5. G.G. Dalkiranis, E. M. Therézio, M. A. T. da Silva, L. C. Poças, J. L. Duarte, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. R. Tozoni, R. A. Silva, Alexandre Marletta. *Annealing temperature effects on the azodye photoisomerization processes of layer-by-layer self-assembled poly(p-phenylenevinylene)/Congo red thin films*. Journal of Luminescence, 2013. **134**: p. 842–846.
6. Roberto Shigueru Nobuyasu Junior, Eralci M. Therézio, Alexandre Maletta, Raigna Augusta da Silva. *Desenvolvimento de uma célula solar baseada em semicondutores orgânicos*. Horizonte científico, 2012. **7**: 1-17.

Capítulos de Livro:

1. Eralci M. Therézio, Maria L. Vega, Roberto M. Faria, Alexandre Marletta. *Statistical Analysis in Homopolymeric Surfaces*, in Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale, V. Nalladega, Editor. 2012, InTech (ISBN: 978-953-51-0576-3).

Artigos Submetidos e/ou aceitos:

1. E. M. Therézio, Paula C. Rodrigues, José R. Tozoni, Alexandre Marletta, Leni Akcelrud. *Energy Transfer Processes in Donor-Acceptor poly[9,9' - octil - 2,7 - fluorenoillenovinileno - alt - 4',7' - (di - 2,5 - tienil) - 2',1',3' bezotiadiazol]*. The Journal Physical Chemistry. 2013. **Aceito**.
2. E. M. Therézio, A. A. Hidalgo, O. N. Oliveira Jr., R. A. Silva, Alexandre Marletta. *Effects from gold electrodes on the electron-phonon coupling of poly(p phenylenevinylene) films*. Journal of Luminescence. 2013. **Submetido**.
3. Rhainer Guillermo-Ferreira, Eralci M. Therézio, Marcelo H. Gehlen, Alexandre Marletta, Pitágoras C. Bispo. *The role of wing pigmentation and UV reflection on sexual and age recognition in the Neotropical damselfly Mnesarete pudica (Odonata: Calopterygidae)*. Journal of insect behavior. 2013. **Aceito**.

Participações em congressos¹ e workshops:

1. Eralci Moreira Therézio; Flavio Franchello, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, Maurício Foschini, Otávio L. Bottecchia ; Henrique de Santana, José L. Duarte, Alexandre Marletta. *Electrochemical Synthesis Study of P3OT Conjugated Polymer Using the Emission Ellipsometry Technique*. In: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM 2012), 2012, Atlanta. Book Session, 2012.
2. Flavio Franchello, José L. Duarte, Edson Laureto, Ivan F. L. Dias, Henrique de Santana, Eralci Moreira Therézio, Maurício Foschini, Otávio L. Bottecchia, Alexandre Marletta. *Emission Ellipsometry Analysis of P3OT Films Electrochemically Synthesized with Different Supporting Electrolytes*. In: Encontro de Física 2011, Foz do Iguaçu. Livro de Resumo - Apresentações orais. São Paulo: SBF, 2011 / ID: 1301-1 [1.POL].
3. Eralci M. Therézio, Flavio Franchello, Mauricio Foschini, Otávio L. Bottecchia, Henrique de Santana, José L. Duarte, Alexandre Marletta. *Energy Transfer Control in P3OT Films Synthesized by*

¹ Com apresentações e/ou resumos publicados.

Electrochemistry. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. X Brazilian MRS Meeting - Proceedings. Rio de Janeiro: SBPMat, 2011. v. único.

4. Eralci Moreira Therézio, A. A. Hidalgo, Osvaldo. N. Oliveira Jr., Raigna A. Silva, Alexandre Marletta. *Au effect on electron-phonon coupling of poly(p-phenylenevinylene)*. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. X Brazilian MRS Meeting - Proceedings. Rio de Janeiro: SBPMat, 2011. v. único.

5. G. G. Dalkiranis, Eralci Moreira Therézio, Luiz Carlos Poças, José L. Duarte, Edson Laureto, Ivan F. L. Dias, Alexandre Marletta. *Azodye photoisomerization process in luminescent layer-by-layer poly(p-phenylenevinylene) / Congo Red films*. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. X Brazilian MRS Meeting - Proceedings. Rio de Janeiro: SBPMat, 2011. v. único.

6. Eralci Moreira Therézio, Alexandre Marletta, J. L. Duarte; Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, Henrique de Santana, Otávio L. Bottecchia. *Optical Analysis of P3OT Films Grown by Electrochemistry on FTO and Au*. In: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010, Águas de Lindóia. Livro de Resumo - Apresentações orais. São Paulo: SBF, 2010. v. 275. p. 1.

7. Eralci Moreira Therézio, G. F. Borges, R. A. Silva, Newton M. Barbosa Neto, Alexandre Marletta, George C. Santos; Ivan H. Bechtold, Fernando Ely. *Temperature Effects on Optical Properties of Cholesteric Liquid-Crystalline Compound*. In: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2010, Águas de Lindóia. Anais de Resumo - Apresentações Oraís. São Paulo: SBF, 2010. v. 275. p. 2.

8. Eralci Moreira Therézio; George C. Santos; Fernando Ely, Ivan H. Bechtold, Raigna A. Silva, Newton M. Barbosa Neto, Alexandre Marletta. *Optical Characterization of New Chiral Nematic Liquid Crystal*. In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto - MG. IX Brazilian MRS Meeting - Proceedings. Rio de Janeiro: SBPMat, 2010. v. único.

9. P. Alliprandini Filho, Eralci Moreira Therézio; Gilberto F. Borges ; Raigna A. Silva, Newton M. B. Neto, Ivan H. Bechtold, Alexandre Marletta. *Polarized light emission and phase transition for 2,1,3 benzothiadiazole guested in liquid-crystalline compounds*. In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto - MG. IX Brazilian MRS Meeting - Proceedings. Rio de Janeiro: SBPMat, 2010. v. único.

10. Eralci Moreira Therézio; Erick Piovesan, Raigna A. Silva, Osvaldo Oliveira Jr., Alexandre Marletta. *Efeitos da Espessura nas Propriedades Ópticas e Morfológicas de Filmes LbL de PPV*. In: 2º Encontro de Estruturas Auto-organizadas em soluções e interfaces, 2010, São Pedro - SP. CD de Resumos. Campinas: Instituto de Química - UNICAMP, 2010.

11. Eralci Moreira Therézio; Alexandre Marletta, Ivan F. L. Dias, Edson Laureto, José L. Duarte, Henrique de Santana. *Analysis of the Optical Properties and Characterization of Poly(3-octylthiophene) Synthesized Electrochemically*. In: XXXII Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics, 2009, Águas de Lindóia. 12/05/09 - Poster Session Afternoon 1 - POLYMERS AND COMPLEX FLUIDS I, 2009. v. único. p. 3-3.
12. Workshop (INEO 2011).Efeitos da espessura da propriedades ópticas e morfológicas de filmes LbL de PPV. 2011. (Encontro).
13. I Workshop da Rede de Nanobiotecnologia em Filmes Finos. The Chiral Nematic Liquid Crystal Characterization by Ellipsometry. 2010. (Encontro).