

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

DIEGO FERNANDO SILVA SOUSA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE FILMES POLIMÉRICOS
DE POLI-(3-HEXILTIOFENO) REGIORREGULAR DOPADOS COM MOLÉCULAS DE
TETRACIANOQUINODIMETANO

UBERLÂNDIA - MG

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

DIEGO FERNANDO SILVA SOUSA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE FILMES POLIMÉRICOS
DE POLI-(3-HEXILTIOFENO) REGIORREGULAR DOPADOS COM MOLÉCULAS DE
TETRACIANOQUINODIMETANO

Dissertação 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 mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Erick Piovesan

Área de Concentração:
Física da Matéria Condensada

UBERLÂNDIA - MG

2016

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

S725e
2016 Sousa, Diego Fernando Silva, 1992-
 Estudo das propriedades espectroscópicas de filmes poliméricos de
 poli-(3-hexiltiofeno) regiorregular dopados com moléculas de
 tetracianoquinodimetano / Diego Fernando Silva Sousa. - 2016.
 89 f. : il.

 Orientador: Erick Piovesan.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
 Programa de Pós-Graduação em Física.
 Inclui bibliografia.

 1. Física - Teses. 2. Elipsometria - Teses. 3. Fotoluminescência -
 Teses. 4. Polímeros - Teses. I. Piovesan, Erick. II. Universidade Federal
 de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU: 53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

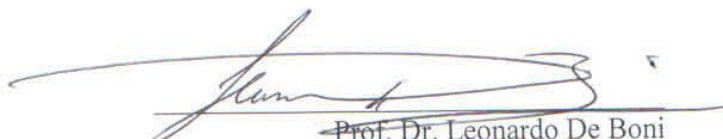


DIEGO FERNANDO SILVA SOUSA

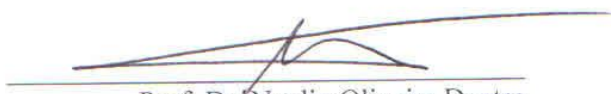
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 11 DE Março de 2016.

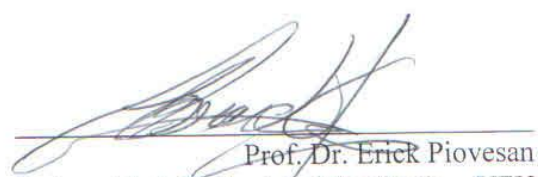
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Leonardo De Boni
Universidade de São Paulo- IFSC/USP



Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Universidade Federal de Uberlândia - UFU



Prof. Dr. Erick Piovesan
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

DEDICATÓRIA

A minha mãe, Mary Lucia† que se dedicou durante toda a sua vida para minha formação. Por todo amor, carinho, alegria, conselhos, por toda a sua dedicação e por tudo que ela pode me ensinar durante toda sua vida, para que eu seja o que sou hoje e o meu motivo para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe (in memoriam), que infelizmente não pode estar presente neste momento tão feliz da minha vida, mas que sempre me incentivou em todos os momentos, me proporcionando sempre as melhores condições possíveis, e não possíveis para minha formação acadêmica, me mostrando que estudar sempre foi a melhor opção. Imensas saudades!

Agradeço também à minha família que sempre depositou a mim todo apoio, carinho, confiança e segurança necessária durante esses dois anos. As minhas tias e primos que me ajudaram nos momentos mais difíceis e sempre compreendiam a minha ausência. Obrigado por todo apoio, motivação e suporte.

Ao professor Erick Piovesan pela ajuda, ensinamentos, incentivo e credibilidade que tem colocado em mim ao longo destes anos. Características as quais se tornaram de grande relevância desde a realização desde trabalho até a minha escolha na carreira acadêmica.

Ao professor Fernando Cristovan da UNIFESP pelo envio das amostras, dúvidas e esclarecimentos surgidos no decorrer deste trabalho. Aos professores Raigna e Alexandre Marletta pela ajuda, pelas conversas e ensinamentos nas reuniões de grupos que enriqueceram este trabalho.

A todos os professores do curso, que tiveram um papel importante na minha vida, me proporcionando um crescimento tanto pessoal como profissional. Aos funcionários do InFis que me auxiliaram desde os materiais e ferramentas necessárias para o trabalho, até a burocracia formal.

Aos colegas/amigos de grupo, Marcella, Francisco, Estácio, Silésia, Danilo, Fernando, Pedro, Gustavo e Diego estes me proporcionaram várias discussões que vão muito além da física, muitos cafés e risos durante essa jornada acadêmica.

Ao meu irmão Diogo, que apesar das dificuldades e raivas passadas sempre me deu incentivo, força e motivos para poder continuar em frente. A minha irmã Marina não de sangue, mas de coração, que sempre me incentiva, me dá conselhos, briga e chora comigo, que fica horas e horas no telefone comigo, que é uma pessoa que quero ter meu lado durante toda a minha vida.

As amizades que se começaram ou se fortaleceram nesse curso: Vanbasten, Lorena, Daiane, Mardey, Andressa, Caio, Angela, Gilmar, Gabriel, Robert, Priscila, Flávia, Juliana, Jéssica, Tamiris e Valdinei, que tornaram o dia a dia mais agradável, com as conversas, me deram muitos conselhos e ensinamentos. De certa forma se tornaram o meu maior incentivo de vir para a universidade, e me proporcionaram os melhores finais de semana durante o mestrado. Aos amigos não vinculados a faculdade, mas tiveram grande importância em festas, conversas, discussões ou reuniões no dia a dia: Marilsa, Joelma, Ana Carolina, Janaína, Carlos e Poliana.

Aos amigos mais próximos, estes que merecem um parágrafo separado, pois foram e são os que mais me aturam, me dão forças nas horas mais difíceis. Estes são aqueles que riem, me humilham no dia a dia, mas já me deram motivos os suficientes não só para continuarem ao meu lado mas sim pra ter grande confiança. Muito obrigado José Carlos, Lucas, Cintia, Jacques e Lennon por todos os momentos agradáveis que tivemos e pelos que virão pela frente.

Nestes pequenos parágrafos provavelmente não consegui agradecer todas as pessoas que fizeram e continuam fazendo parte da etapa tão importante em minha vida. Dessa forma peço desculpas aos que não estão presentes nas palavras e que fazem parte da minha vida e certamente me deram força, e incentivo durante minha trajetória. Meu muito obrigado a todos que de qualquer forma auxiliaram na minha formação.

À UFU, FAPEMIG e ao CNPq pelo apoio financeiro. Á CAPES pela bolsa concedida.

SOUSA, D. F. S. **Estudo das propriedades espectroscópicas de filmes poliméricos de Poli (3-hexiltiofeno) regiorregulares dopados com Tetracianoquinodimetano**. 2016. n° de f.: 89, Dissertação de Mestrado - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2016.

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas de filmes poliméricos de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) altamente regiorregulares, dopados com tetracianoquinodimetano (TCNQ), em função da concentração e da temperatura. Os filmes foram confeccionados pela técnica de deposição *casting*, com alto grau de desordem estrutural e baixa homogeneidade. Na caracterização destes filmes foram utilizadas as técnicas de fotoluminescência e elipsometria de emissão em função da temperatura, assim como absorção óptica. Nos resultados da absorção nós podemos observar a influência do TCNQ no P3HT, mesmo para pequenas dopagens. Com a fotoluminescência em função da temperatura analisamos o espectro de emissão e observamos um *blue shift* juntamente com a perda de definição dos picos. Além disso, na fotoluminescência vemos a queda da intensidade de luz emitida em função da temperatura, refletindo no aumento da intensidade vibracional. A partir dos resultados de elipsometria de emissão obtivemos os parâmetros de Stokes. Através destes parâmetros encontramos a predominância no tipo de polarização, o grau de polarização e a anisotropia molecular.

Palavras Chave: P3HT, TCNQ, absorção, fotoluminescência e elipsometria de emissão.

SOUSA, D. F. S. **Study of optical spectroscopic of polymeric films of poly (3-hexylthiophene) regiorregulares doped with tetracyanoquinodimethane.** 2016. n° de f.: 89, Dissertação de Mestrado - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia 2016.

ABSTRACT

In this work we have studied the optical properties of polymeric films of poly (3-hexylthiophene) (P3HT) with highly regio-regularity, doped with tetracyanoquinodimethane (TCNQ), as a function of concentration and temperature. The films were processed by *casting* deposition technique, with high degree of structural disorder and small homogeneity. In the characterization of these films, we have used the photoluminescence and ellipsometry emission techniques as function of temperature, as well as optical absorption. In the results of the absorption we observe the influence of TCNQ in P3HT, even in small doses. With the photoluminescence in function of temperature we analyzed the emission spectrum and we observed a *blue shift* jointly with loss of resolution of the peaks. Besides, in the photoluminescence we see the downfall of the intensity of light emitted as a function of temperature, reflecting the increase of the vibrational intensity. From the results of ellipsometry emission we obtained the Stokes parameters. Through these parameters we find the predominance in type of polarization, the degree of polarization and molecular anisotropy.

Keywords: P3HT, TCNQ, absorption, photoluminescence and emission ellipsometry.

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura química de alguns polímeros conjugados.....	5
Figura 2: Ocupação de bandas antes e depois da excitação (a) Para condutores (b) Para isolantes e semicondutores..	7
Figura 3: (a) Mudança da energia potencial sentida por um elétron de condução no campo dos íons de uma rede linear. (b) Representação das densidades de probabilidades ψ^{+2} e ψ^{-2} de um elétron em um potencial fraco. ψ^{+2} acumula elétrons sobre os íons, e portanto possui uma energia potencial média maior do que a de ψ^{-2} que acumula os elétrons entre os íons..	9
Figura 4: Níveis de energia de um semicondutor a) do tipo n e b) do tipo p.	10
Figura 5: Representação dos orbitais híbridos sp^2 e das ligações σ e π entre carbonos. Esta figura foi extraída da referência.....	11
Figura 6: Representação do diagrama de energias de um polímero conjugado..	12
Figura 7: Representação esquemática do processo de absorção (a) e emissão (b) entre as bandas de valência (B.V.) e condução (B.C.) de um sistema de dois níveis.....	13
Figura 8: Ilustração da superposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador..	21
Figura 9: Representação do diagrama de Jablonski mostrando a absorção, a fluorescência e a fosforescência. Os níveis excitados à esquerda exemplificam estados singletos. O nível eletrônico excitado da direita representa um estado tripleto. As linhas proximamente espaçadas representam níveis de energia vibracional.....	24
Figura 10: Representação das componentes do campo elétrico de uma luz que esta se propagando na direção	27
Figura 11: Representação da elipse de polarização rodada..	29
Figura 12: Exemplificação de rotação de um campo óptico por um rotor..	39

Figura 13: Arranjo experimental da elipsometria de emissão utilizando um rotor quarto de onda e um polarizador linear na horizontal..	41
Figura 14: Gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, representados pelas cores pretas, vermelhas e azuis.As linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de 40° ..	43
Figura 15: Representação química do monômero do P3HT.....	45
Figura 16: a) Representação da configuração Head-to-Tail e b) Head-to-Head do P3HT.....	46
Figura 17:Estrutura química do TCNQ..	47
Figura 18: Exemplificação do método de deposição <i>casting</i> . ..	49
Figura 19: Montagem de um sistema utilizado para obter as medidas de fotoluminescência em função da temperatura. Onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas e E é um espelho de alumínio..	51
Figura 20: Aparato experimental para as medidas de elipsometria de emissão..	52
Figura 21: Espectro de absorção na região do visível do TCNQ em concentrações distintas.	54
Figura 22: Espectro de absorção dos filmes de P3HT e P3HT dopado com TCNQ em diferentes concentrações.....	55
Figura 23: Ajuste gaussiano realizado para a subtração da emissão do filtro.	56
Figura 24: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura dos filmes de P3HT e P3HT com TCNQ.....	57
Figura 25:Representação das transições eletrônicas, junto com os modos vibracionais.....	58
Figura 26: Comparação entre os espectros de absorção e PL do filme P3HT.....	58
Figura 27: Intensidade Integrada em função da temperatura para os filmes 00,01,03 e 05.	59
Figura 28: Parâmetros de Stokes para o filme 00 em função da temperatura.	61
Figura 29: Parâmetros de Stokes para o filme 01 em função da temperatura.	62
Figura 30: Parâmetros de Stokes para o filme 03 em função da temperatura.	63
Figura 31: Parâmetros de Stokes para o filme 05 em função da temperatura.	64

Figura 32: Polarização dos filmes 00, 01,03 e 05 em função da temperatura.64

Figura 33: Fator de anisotropia dos filmes 00,01,03 e 05 em função da temperatura..... 66

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores utilizados para preparar as soluções.	47
Tabela 2: Valores da largura a meia altura em função da temperatura.....	60

Lista de Abreviaturas

Ar⁺: Laser de íon de argônio

DCM: Diclorometano

EE: Elipsometria de emissão

GEM: Grupo de Espectroscopia Molecular

HOMO: Orbital molecular mais alto ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

INFIS: Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia

LED: Diodo emissor de luz (*Light Emitting Diode*)

LUMO: Orbital molecular mais baixo não ocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Mili-Q: Água ultrapura, isenta de íons, sais ou qualquer contaminante

PL: “*Photoluminescence*” - Fotoluminescência

PPV: Poli p(fenileno vinileno)

P3HT: Poli (3- hexiltiofeno)

OLED: Diodo orgânico emissor de luz (*organic light-emitting diode*)

T_{conv}: Temperatura de conversão

TCNQ: Tetracianoquinodimetano

UFU: Universidade Federal de Uberlândia

Lista de Símbolos

sp^2 : hibridização dos orbitais atômicos do carbono

p^z : orbital atômico do carbono

π : orbital molecular ligante

π^* : orbital molecular anti-ligante

$\pi - \pi^*$: banda de energia dos estados eletrônicos

λ : comprimento de onda

σ : ligação atômica dos entre átomos de carbono

n : grau de conjugação

E_g : lacuna de energia entre os estados eletrônicos

I, I_0 : intensidade de emissão

J : concentração molar

A : absorbância

$\alpha(\lambda)$: coeficiente de absorbância

$\epsilon(\lambda)$: coeficiente de extinção molar

$\sigma(\lambda)$: seção de choque da absorção molar

h : constante de Planck

ν : frequência

ω : velocidade angular

$^{\circ} \text{C}$: grau Celsius

σ_e : condutividade elétrica

ψ : ângulo de orientação

P : grau de polarização

S_0, S_1, S_2 e S_3 : parâmetros de Stokes

r : fator de anisotropia

τ : propagador

χ : Elipsidade

Sumário

Capítulo I.....	1
Introdução	1
Capítulo II.....	4
Conceitos Teóricos	4
2.1 Polímeros Conjugados.....	4
2.2 Teoria de Bandas de Semicondutores	6
2.3 Estruturas Eletrônicas.....	10
2.4 Transição Eletrônica.....	14
2.5 Interação da Radiação com a Matéria (A Regra de Ouro de Fermi).....	16
2.6 Transferência de Energia- Mecanismo de Förster.....	19
2.7 Absorção óptica.....	21
2.8 Propriedades Fotofísica de Polímeros	23
Capítulo III	26
Elipsometria de Emissão.....	26
3.1 A polarização da luz	26
3.2 A elipse de polarização	29
3.3 Parâmetros de Stokes	31
3.4 O vetor de Stokes	35
3.5 Formalismo Matricial de Mueller	36
3.6 A elipsometria de emissão.....	40
Capítulo IV	45
Materiais e Métodos.....	45
4.1 P3HT	45
4.2 TCNQ.....	46
4.3 Preparo das Soluções.....	47
4.4 Preparo dos Substratos	48

4.5	Sínteses das Amostras	49
4.6	Medidas Ópticas	50
Capítulo V		53
Resultados e Discussões		53
5.1	Absorção óptica.....	53
5.2	Fotoluminescência em função da temperatura	55
5.3	Elipsometria de Emissão	60
Capítulo VI.....		67
Conclusões		67
Referências Bibliográficas.....		69

Capítulo I

Introdução

A eletrônica orgânica é uma área de pesquisa que tem mostrado grande evolução atualmente [1]. Esta é uma área baseada em polímeros, permitindo o desenvolvimento de materiais flexíveis, leves e de baixo custo [2], em relação aos materiais tradicionais como o silício, por exemplo. Existe hoje uma grande pesquisa científica em cima desses materiais, pois além de serem inovadores, os polímeros produzem um menor impacto ambiental [3]. Além dos estudos voltados para a tecnologia, existem também pesquisas voltadas para saúde, como no caso da aplicação em fototerapia neonatal [4].

Os próprios seres vivos possuem na sua constituição diversos polímeros naturais como, por exemplo, os carboidratos, as proteínas e os ácidos nucleicos (DNA) que são responsáveis pelas características dos seres vivos. Eles são utilizados há bastante tempo, em 1000 a.C os chineses usavam extratos vegetais à base de polímeros para impermeabilização [5]. Esses materiais têm um longo histórico de aplicações devido aos seus diferentes tipos de aproveitamento, como a utilização na produção da borracha, do náilon, da garrafa pet, de roupas, de alguns isolantes, na produção de plásticos, vidros, fibras dentre outras aplicações. Existe uma área de pesquisa voltada ao desenvolvimento de materiais poliméricos, que é de grande relevância devido às suas aplicações tecnológicas, como displays flexíveis, *leds* orgânicos e sensores [6, 7].

Os polímeros são macro moléculas compostas por várias unidades químicas de repetição que podem ser orgânicas ou inorgânicas, cada unidade chamada de monômero [6]. Esses materiais eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos, mas nos últimos anos foi visto uma nova área de aplicação para polímeros orgânicos atuando como semicondutores.

Dentre os diversos tipos de materiais poliméricos se destacam os polímeros conjugados, pois eles apresentam na sua cadeia principal a alternância entre ligações simples e duplas [8]. Essa alternância é responsável pelas características eletrônicas destes materiais, dando a eles as propriedades de um semicondutor. A alternância, prevista pela instabilidade

de Peierls [9], faz com que estes materiais possuam uma faixa de transição eletrônica na ordem de grandeza de materiais semicondutores inorgânicos [10], tornando assim possíveis processos eletrônicos foto e eletroluminescentes.

Esses materiais apresentam grande interesse tecnológico, pois podem ser aplicados em dispositivos flexíveis. Os polímeros possuem baixa eficiência na produção de energia, comparando eles com dispositivos eletrônicos convencionais, mas apresentam um custo de produção bastante reduzido, técnicas de síntese e processamento simples, tornando esses materiais bem interessantes [11].

Dispositivos eletrônicos flexíveis baseados em energia solar são algumas das aplicações de se utilizar células fotovoltaicas. Aparelhos eletrônicos que convertem luz em energia elétrica são designados dispositivos opto-eletrônicos. Esses aparelhos têm grandes benefícios tanto na área da pesquisa científica e tecnológica quanto na aplicação em produtos voltados para a sociedade.

Os polímeros conjugados possuem suas propriedades ópticas e elétricas, absorvendo e emitindo na região do espectro visível, com uma condutividade próxima a de semicondutores [12]. Com esse contexto é interessante ver como funcionam os processos eletrônicos, assim como as propriedades ópticas de absorção e emissão da luz desses materiais.

Tem crescido o interesse por filmes poliméricos que emitem luz polarizada, esses possuem aplicações mais específicas [13, 14]. Dispositivos moleculares ativos que emitem luz com polarização linear e circular são necessários na indústria de informação [15]. É interessante estudar o estado de polarização da luz emitida por filmes poliméricos, pois a polarização está fortemente ligada com ordem estrutural de suas cadeias [15, 16]. Para determinar o estado de polarização da amostra utilizamos uma técnica espectroscópica chamada de elipsometria de emissão. Esta técnica nos permite encontrar o estado de polarização da luz através de observáveis, os parâmetros de Stokes.

Neste trabalho temos como objetivo confeccionar os filmes do polímero Poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) dopados com o Tetracianoquinodimetano (TCNQ). O P3HT é um polímero conjugado, que atua como um ótimo doador de elétrons. Esse polímero absorve luz no intervalo do espectro visível. Devido a esta característica ele é muito utilizado em células fotovoltaicas e em dispositivos eletroluminescentes. Estudar o P3HT junto com o TCNQ é interessante, pois o TCNQ é um ótimo aceitador de elétrons. A partir desta propriedades estudamos como o P3HT reage sendo dopado com o TCNQ. Estes dois materiais foram

sintetizados pelo professor Fernando Cristovan e é interessante estudar a interação entre eles. Eles foram caracterizados por espectroscopia óptica de absorção, fotoluminescência e elipsometria de emissão. A partir destes espectros será possível estudar a influência do dopante no polímero em função de sua concentração, e nos casos de fotoluminescência e elipsometria de emissão ainda observamos a influência da temperatura. Com a absorção temos o intuito de estudar mudanças nas transições eletrônicas com a alteração na dopagem. Na fotoluminescência, vemos a emissão em diferentes concentrações, sendo essa técnica utilizada em função a temperatura. E com a elipsometria de emissão estudamos como o estado de polarização da luz emitida se altera para cada concentração em função da temperatura.

No capítulo II, descrevemos os conceitos teóricos e históricos envolvidos nas propriedades dos polímeros conjugados e os processos de formação de bandas em materiais semicondutores. Mostramos a estrutura eletrônica destes materiais juntamente com a transição eletrônica, sendo explicada a regra de ouro de Fermi. Com isso mostramos os mecanismos ópticos que os polímeros apresentam quando interagem com a luz, realizando os processos de absorção e fotoluminescência.

No capítulo III descrevemos a teoria da técnica de elipsometria de emissão. Neste capítulo mostramos os conceitos teóricos e históricos da polarização da luz, assim como os estados de polarização. Vemos também as vantagens de se trabalhar com observáveis, os parâmetros de Stokes e a maneira como eles representam o estado de polarização da luz. No final mostramos a relação da elipsometria de emissão juntamente com os parâmetros de Stokes.

No capítulo IV discutimos os materiais e métodos experimentais utilizados, conceitos teóricos que mostram as características do P3HT e do TCNQ junto com o processamento dos filmes via *casting*. São explicadas as técnicas experimentais de absorção, fotoluminescência em função da temperatura e a técnica de elipsometria de emissão, também em função da temperatura.

No capítulo V realizamos uma discussão sobre os resultados obtidos com base no conhecimento teórico apresentado, mostrando os espectros de absorção, fotoluminescência e elipsometria de emissão. No capítulo VI faremos as conclusões e considerações finais, a partir da interpretação dos resultados obtidos experimentalmente.

Capítulo II

Conceitos Teóricos

Os polímeros são macro moléculas compostas por várias unidades químicas de repetição que podem ser orgânicas ou inorgânicas, cada unidade chamada de monômero [6]. Esses materiais eram conhecidos apenas por serem excelentes isolantes térmicos e elétricos, mas nos últimos anos foi visto uma nova área de aplicação para polímeros orgânicos atuando como semicondutores. As propriedades semicondutoras surgem devido a alternância entre as ligações duplas e simples, elas criam um fluxo de elétrons em condições específicas. Nesses materiais existem dois tipos de ligações: σ e π , esta última é menos localizada e devido a ela acontece a formação de *gap*. O *gap* é uma lacuna de energia que diferencia os materiais isolantes, condutores e semicondutores. Os polímeros conjugados possuem um *gap* que é da ordem de grandeza de materiais semicondutores, isto faz com que eles tenham propriedades ópticas interessante como a absorção e a emissão de energia no espectro visível. Neste capítulo será discutido sobre os polímeros conjugados, a formação do *gap* e das bandas de energia. A partir destes descreveremos os processos absorção e emissão de energia que ocorre nesses materiais.

2.1 Polímeros Conjugados

O termo polímero foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832 [17] e representa um grande número de substâncias, sendo algumas de origem natural e outras sintéticas. Polímero é uma macromolécula formada pela junção de várias unidades repetitivas, caracterizada por seu tamanho e estrutura química. Ele é constituído de interações intra e intermoleculares [18], composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição [19]. Cada unidade é denominada mero, e esses meros são ligados por ligações covalentes. Um polímero que possua apenas uma espécie de mero em sua composição é denominado *homopolímero*, quando possui duas ou mais é chamado *copolímero* [20]. A quantidade de meros na cadeia polimérica é chamada de grau de polimerização, denotada pelo símbolo n .

A unidade fundamental para a formação do polímero é o monômero. Os polímeros são resultados de um fenômeno chamado polimerização. Ela consiste em uma síntese que ocorre por meio da junção de vários monômeros ou meros por ligações covalentes, através de um conjunto de reações químicas intermoleculares para a formação do polímero. O crescimento das moléculas na polimerização é um processo aleatório e este crescimento pode ser representado por uma função de distribuição devido à mistura de macromoléculas com suas diferentes massas moleculares [21]. Como os polímeros possuem uma grande extensão em suas cadeias, formadas pelas macromoléculas, eles possuem um entrelaçamento amplo das cadeias poliméricas e isso permite a transferência de energia e o movimento entre diferentes cadeias. A maioria dos polímeros contém em sua composição os elementos químicos carbono e hidrogênio e, ocasionalmente, ligados a estes podemos ter oxigênio, nitrogênio e halogênios.

Existem diversas classes de polímeros. Uma em especial, que apresenta propriedades ópticas e elétricas (condutores/semicondutores), constitui os chamados polímeros conjugados. Os polímeros conjugados são materiais bem versáteis, com esses materiais foi possível associar propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros [22]. Conhecidos também como polímeros condutores, eles têm como característica a alternância entre ligações simples e duplas entre carbonos adjacentes ao longo da cadeia principal, e a presença de átomos de carbono e hidrogênio ligados na nesta cadeia [23]. Esses materiais são interessantes por apresentarem várias características físicas com grande potencial tecnológico como, por exemplo, a flexibilidade de suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas. A partir de uma pequena modificação na sua estrutura, o polímero se transforma em um material com características diferentes, tornando-se um material muito útil para grandes aplicações, como dispositivos eletrônicos flexíveis que tem como fonte de excitação a energia solar [24]. Na figura seguinte são mostrados alguns exemplos de polímeros conjugados:

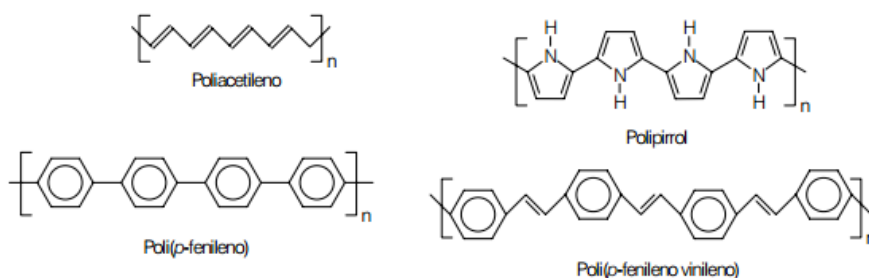


Figura 1: Estrutura química de alguns polímeros conjugados. Esta figura foi extraída e modificada da referência [22].

A descoberta dos polímeros condutores foi devido a uma experiência acidental, realizada por um estudante no laboratório do químico Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, JP em 1976. Um estudante de Shirakawa, tentando sintetizar o poliacetileno, produziu um brilhante filme prateado semelhante com uma folha de alumínio. Como não obteve o resultado esperado o estudante, ao rever a metodologia experimental, percebeu que tinha utilizado uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a devida. Em 1977 Shirakawa, trabalhando em colaboração com o químico MacDiarmid (Universidade de Pensilvânia em Filadélfia, EUA) e com o físico Heeger (Universidade da Califórnia em Santa Bárbara, EUA), percebeu que dopando poliacetileno com o iodo, o filme prateado flexível se tornava uma folha metálica dourada, e que este tinha a condutividade elétrica sensivelmente aumentada [25]. Depois de dopado, o poliacetileno passou de material não condutor para um material condutor com condutividade elétrica semelhante ao cobre metálico à temperatura ambiente ($\sigma_e \sim 10^6 \text{ S cm}^{-1}$). Devido à descoberta das propriedades elétricas do poliacetileno, os pesquisadores Heeger, MacDiarmid e Shirakawa ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000 [26].

2.2 Teoria de Bandas de Semicondutores

A condutividade em polímeros foi explicada pelo "modelo de bandas" semelhante a condutores inorgânicos. A Teoria de Bandas teve início com o físico suíço-norte-americano Felix Bloch, mais precisamente com o Teorema de Bloch [27], em 1928. Neste teorema, Bloch assume que os elétrons se movimentavam em um condutor metálico sob a ação de um potencial periódico unidimensional. Este potencial era muito maior que a energia cinética dos movimentos dos elétrons. Esse método ficou conhecido como ligações fortes ("*tight binding*") [28].

De acordo com a teoria de bandas vemos que a diferença entre metais, isolantes e semicondutores é relacionada com os elétrons de condução no material. Todos os materiais sólidos contêm elétrons, a diferença entre um condutor e um isolante está na resposta dos elétrons ao campo elétrico aplicado. Os elétrons são unidos em bandas de energia, tais bandas são separadas por regiões proibidas. Essas regiões são as lacunas de energia e são resultados da interação das ondas dos elétrons de condução com os íons do cristal.

O nível de Fermi E_F é definido como o nível energético onde acima não há estados ocupados a temperatura de $T=0\text{ K}$ [29]. Um material é considerado condutor quando uma ou mais bandas estiverem parcialmente preenchidas, em que os elétrons livres excitados consigam ocupar facilmente os níveis adjacentes ao nível de Fermi. Um material é considerado isolante se suas bandas estão preenchidas ou vazias, de uma forma que os elétrons não se movam com a aplicação do campo elétrico, pois não há estados disponíveis. Um material considerado semiconductor é semelhante a um isolante, pois ele possui suas bandas inteiramente preenchidas, exceto algumas que estão preenchidas parcialmente, e desta forma os elétrons podem ser excitados termicamente conseguindo ocupar os níveis acima do nível de Fermi, onde existem estados disponíveis para serem ocupados [30, 31]. A figura 2 mostra a diferença de bandas entre isolantes, condutores e semicondutores.

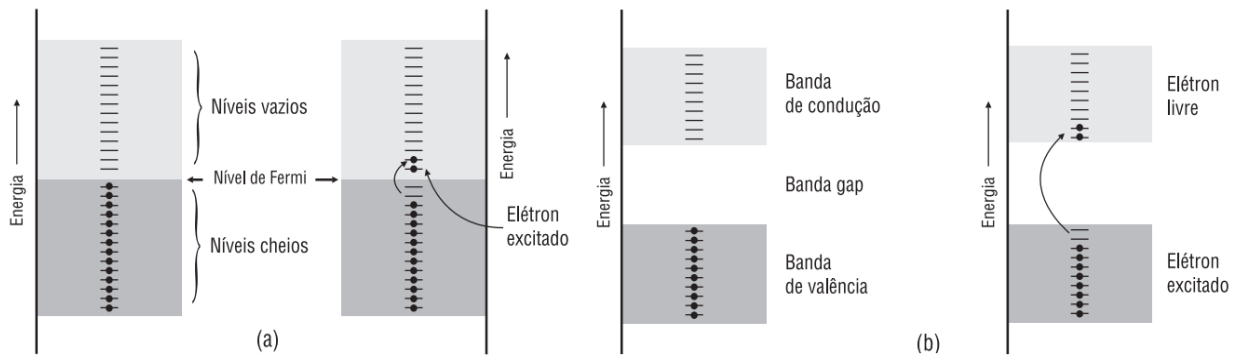


Figura 2: Ocupação de bandas antes e depois da excitação (a) Para condutores (b) Para isolantes e semicondutores. Esta figura foi extraída da referência [32].

Esta diferença entre as bandas de condutores, isolantes e semicondutores é proposto pelo modelo de elétron quase livre, que consiste de um modelo unidimensional em que os elétrons são apenas perturbados pelo potencial periódico dos núcleos iônicos. Este modelo consiste de algumas aproximações, e supõe que os núcleos dos átomos são fixos em posições conhecidas na rede cristalina. Ele também considera que o problema possui apenas um elétron e que o restante faz parte dos íons da rede, criando o potencial periódico. Este potencial é um poço com parede infinitas, não constante na parede do cristal, e isso leva á soluções da equação de Schroedinger.

O potencial periódico não é constante no interior do poço, e isso altera a propagação da onda de elétron. Com essa alteração da onda e considerando a periodicidade da rede unidimensional, as ondas afetadas satisfazem a condição de Bragg:

$$2a \sin \theta = m\lambda = \frac{2\pi m}{k}, \quad (2.1)$$

onde a é parâmetro de rede, θ é o ângulo de incidência, λ é o comprimento de onda incidente, m é um número inteiro e k é o vetor da rede recíproca. Devido a reflexão de Bragg, que é um traço característico da propagação de ondas em cristais, as ondas eletrônicas refletidas dão origem a regiões energéticas onde não é possível resolver progressivamente a equação de Schroedinger. A primeira lacuna de energia é a reflexão que ocorre para o vetor de onda $k = \pm \frac{\pi}{a}$, esse intervalo de $-\frac{\pi}{a}$ a $\frac{\pi}{a}$ é a primeira zona de Brillouin da rede.

A solução para as funções de onda para $k = \pm \frac{\pi}{a}$ são ondas caminhantes iguais, mas em sentidos opostos, gerando ondas estacionárias. Sendo satisfeita a condição de Bragg por uma onda caminante e estacionária, assim que ela for refletida terá uma propagação no sentido contrário ao de propagação da onda, ou seja, a cada reflexão ela inverte da direita para a esquerda ou ao inverso. A única situação que não depende do tempo é fornecida por ondas estacionárias. Essas ondas são formadas a partir de ondas caminhantes do tipo $e^{\frac{i\pi x}{a}}$ e $e^{-\frac{i\pi x}{a}}$ como é mostrado abaixo:

$$\psi(+)=e^{\frac{i\pi x}{a}}+e^{-\frac{i\pi x}{a}}=2\cos\frac{\pi x}{a} \quad (2.2a)$$

e

$$\psi(-)=e^{\frac{i\pi x}{a}}-e^{-\frac{i\pi x}{a}}=2i\sin\frac{\pi x}{a}, \quad (2.2b)$$

As duas ondas estacionárias acumulam os elétrons em regiões diferentes, e elas têm valores diferentes de energia potencial. O módulo da função de onda ao quadrado $|\psi|^2$ é a densidade de probabilidade de um elétron (ρ) ser medido. As funções de onda $\psi(+)$ e $\psi(-)$ possuem as seguintes densidades de probabilidade:

$$\rho(+)=|\psi(+)|^2=4\cos^2\frac{\pi x}{a}\propto\cos^2\frac{\pi x}{a} \quad (2.3a)$$

e

$$\rho(-) = |\psi(-)|^2 = 4 \sin^2 \frac{\pi x}{a} \propto \sin^2 \frac{\pi x}{a}. \quad (2.3b)$$

A função de onda $\psi(+)$ acumula as cargas eletrônicas sobre os íons centrados, abaixando a energia potencial em relação à onda caminante. A função de onda $\psi(-)$ distribui as cargas eletrônicas entre os íons, removendo do núcleo iônico central e aumentando a energia potencial em relação à onda caminante. Se a diferença de energia entre $\rho(+)$ e $\rho(-)$ for diferente de zero, é a razão física de onde surge a lacuna. Essa lacuna é uma região do espectro de energia dos elétrons de um cristal que não possui estados para uma ocupação eletrônica. Essa lacuna de energia E_g é denominada *gap* e está relacionado com a diferença entre metais, isolantes e semicondutores. A figura 3 é uma representação das funções de ondas $\psi(+)$ e $\psi(-)$.

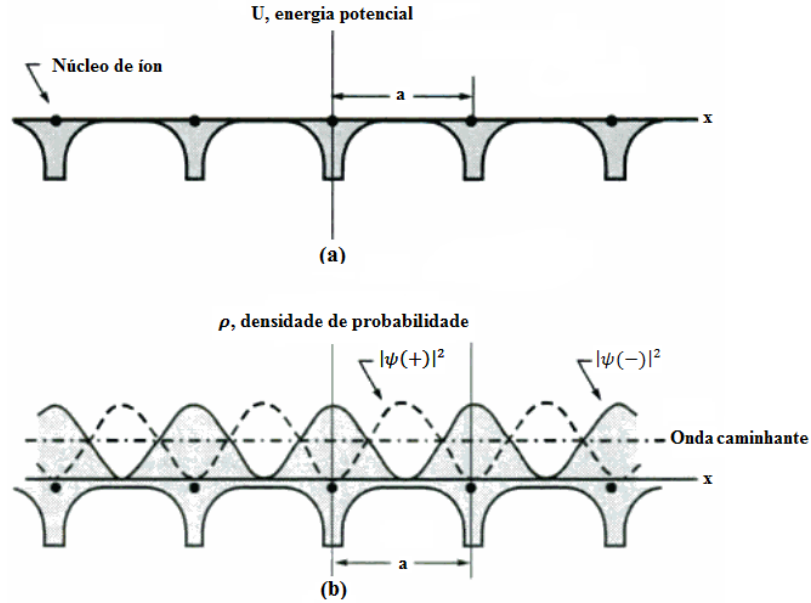


Figura 3: (a) Mudança da energia potencial sentida por um elétron de condução no campo dos íons de uma rede linear. (b) Representação das densidades de probabilidades $|\psi(+)|^2$ e $|\psi(-)|^2$ de um elétron em um potencial fraco. $|\psi(+)|^2$ acumula elétrons sobre os íons, e portanto possui uma energia potencial média menor do que a de $|\psi(-)|^2$, que acumula os elétrons entres os íons. Esta figura foi extraída e modificada da referência [31].

Esta separação devido ao *gap* resulta em bandas de energia para os estados eletrônicos. Os elétrons só podem ocupar estados com uma energia pertencente a uma dessas bandas.

Os semicondutores possuem uma classificação de acordo a concentração dos portadores de cargas. Eles são divididos em duas categorias: intrínseco e extrínseco. Os semicondutores intrínsecos são aqueles encontrados na natureza de forma pura e possuem o

mesmo número de elétrons livres na banda de condução e de buracos na banda de valência. Com a formação de par elétron-buraco a partir de um potencial elétrico, no semiconductor intrínseco os elétrons na banda de condução, assim como os buracos na banda de valência, colaboram com o transporte da carga. Os semicondutores intrínsecos a temperatura ambiente conseguem ter um número razoável de elétrons na banda de condução, obtendo uma condutividade intermediária. A condutividade em semicondutores tem uma forte dependência com a temperatura e devido a esse motivo os semicondutores intrínsecos são pouco utilizados em dispositivos [29].

Uma forma de alterar drasticamente a condutividade em semicondutores é adicionando impurezas, como átomos diferentes dos que compõem o material. O processo de colocar impurezas no semiconductor é denominado dopagem. Semicondutores dopados são chamados de extrínsecos, neles a condutividade é ajustada de acordo com a dopagem, onde os portadores majoritários podem ser buracos (carga positiva) denominados do tipo p, ou elétrons (carga negativa) do tipo n [33]. Devido às impurezas nos semicondutores extrínsecos, surgem níveis de energia localizados na banda proibida, como mostrado na figura 4. Uma impureza do tipo p dá origem a um buraco que é portador de carga positiva, criando um nível discreto permitido na banda proibida acima do topo da banda de valência. Já uma impureza do tipo n dá origem a um nível discreto abaixo da banda de condução e dentro do *gap*, esse nível é criado devido ao excesso de elétrons.

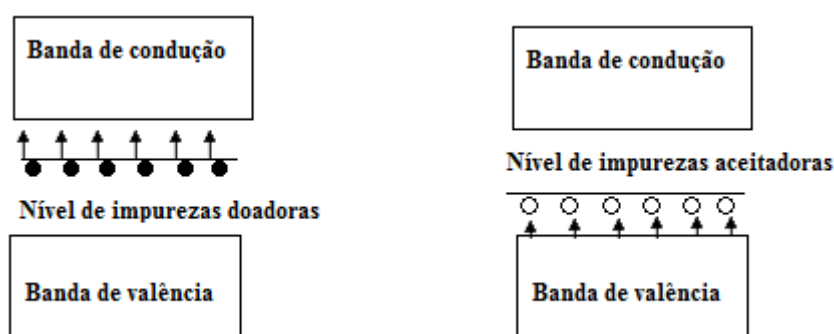


Figura 4: Níveis de energia de um semiconductor a) do tipo n e b) do tipo p.

2.3 Estruturas Eletrônicas

Os polímeros conjugados constituem uma classe de materiais de destaque por apresentarem propriedades particulares de emissão de luz. A alternância entre as ligações

simples e duplas permite que seja criada uma divisão energética. Os processos eletrônicos e ópticos são explicados a partir do entendimento das ligações entre os carbonos. Nessas ligações se formam os orbitais híbridos, lembrando que o processo de formação dos orbitais híbridos é chamado de hibridação. A hibridação consiste na sobreposição de orbitais do tipo s e orbitais do tipo p formando os orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 , que são responsáveis pelas ligações simples, duplas e triplas.

Esses materiais têm como característica dois tipos de ligações: σ "sigma" e π "pi". As ligações σ são fortes e formadas pela superposição dos orbitais híbridos sp^2 (combinação dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$) no plano da molécula. Já as ligações π são menos localizadas, mais fracas e são formadas pela superposição dos orbitais p_z fora do plano da molécula e ao longo da sua cadeia. Essas ligações são as responsáveis pelas propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados. Na ligação σ a densidade eletrônica entre dois átomos se concentra no eixo que os une, na ligação π a densidade também se concentra entre os átomos, mas também de um lado e de outro, sobre o plano que contém os dois átomos como mostrado na figura 5 seguinte. A sobreposição de dois orbitais leva a uma divisão energética, formando um orbital ligante e outro antiligante.

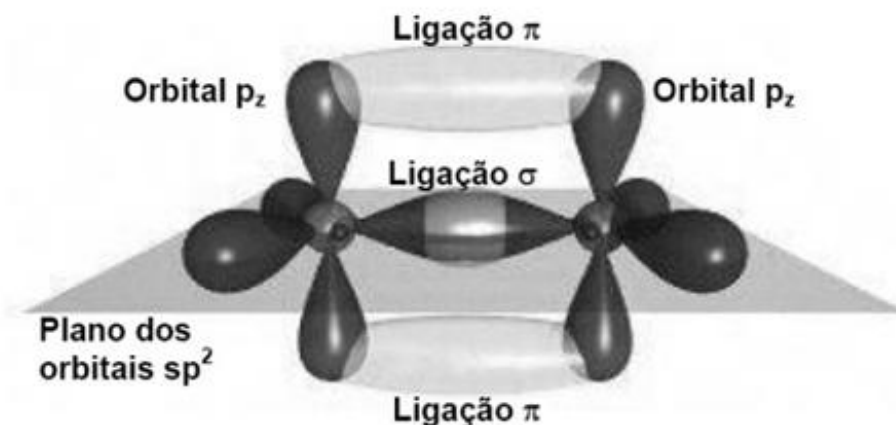


Figura 5: Representação dos orbitais híbridos sp^2 e das ligações σ e π entre carbonos. Esta figura foi extraída da referência. Esta figura foi extraída e modificada da referência [34].

Nos polímeros que possuem uma cadeia muito longa, as ligações químicas formam um sistema quase unidimensional obedecendo à instabilidade de Peierls [9]. A instabilidade de Peierls surge da dimerização, que é um processo que mostra o surgimento das ligações duplas. Essas ligações surgem de uma pequena distorção na rede, devido aos íons de carbono serem

deslocados para a direita e para a esquerda alternadamente, em relação a sua posição de equilíbrio equidistante [35]. Essas distorções estruturais levam a uma quebra de simetria translacional do sistema e são associadas á abertura de *gaps* na estrutura de bandas caracterizando uma transição metal-isolante[36]. Essas distorções foram identificadas pelo físico Rudolf Peierls e receberam o nome de Instabilidade de Peierls, em sua homenagem.

Os orbitais π e π^* dão origem a orbitais moleculares, esses orbitais possuem uma diferença energética. Essa diferença de energia apresenta uma faixa de transição eletrônica que é da ordem da grandeza de materiais semicondutores, o que torna possível a existência de processos eletrônicos e eletroluminescentes.

A diferença energética entre os orbitais π e π^* faz com que o polímero possua duas bandas, chamadas banda de valência e banda de condução. A banda de valência possui todos os estados eletrônicos ocupados e a banda de condução possui todos os estados eletrônicos desocupados. O valor máximo da banda de valência é denominado *HOMO* (*highest occupied molecular orbital*), assim como o menor valor da banda de condução é denominado *LUMO* (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é uma região proibida denominada *gap* (*lacuna em português*) do semicondutor. Dependendo do intervalo de energia que separa essas bandas a energia “*gap*” (E_g), o material pode ser classificado como isolante ou semicondutor. Os polímeros possuem um pequeno *gap*, entre 1 eV e 4 eV e isso dá a esses materiais características de materiais semicondutores [34]. A figura 6 a seguir mostra o diagrama de energia de um material semicondutor:

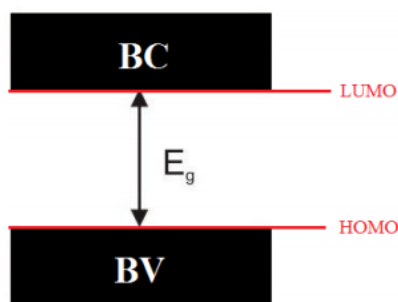


Figura 6: Representação do diagrama de energias de um polímero conjugado. Esta figura foi extraída da referência [37].

Os termos utilizados neste trabalho foram definidos devido ao caráter periódico de cristais inorgânicos, por isso pode ser aplicado o Teorema de Bloch. Esses termos não são formalmente apropriados para o uso em moléculas finitas e que não possuem definição de

rede recíproca, como neste caso os polímeros amorfos. Devido a razões históricas e convencionais é utilizada a nomenclatura de semicondutores inorgânicos aos semicondutores orgânicos [38].

A energia tem uma relação de proporcionalidade com a frequência do fóton absorvido. Como a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda, a energia do fóton também obedece a essa mesma relação, ou seja, um fóton incidente tem o comprimento de onda menor do que o emitido. Desta forma nos polímeros conjugados o *gap* corresponde à emissão de fótons em sua maioria no espectro visível. Ou seja, tais polímeros têm a propriedade de absorver ou emitir luz visível através da transição de um elétron entre as bandas [12, 23], como é exemplificado na figura a seguir:

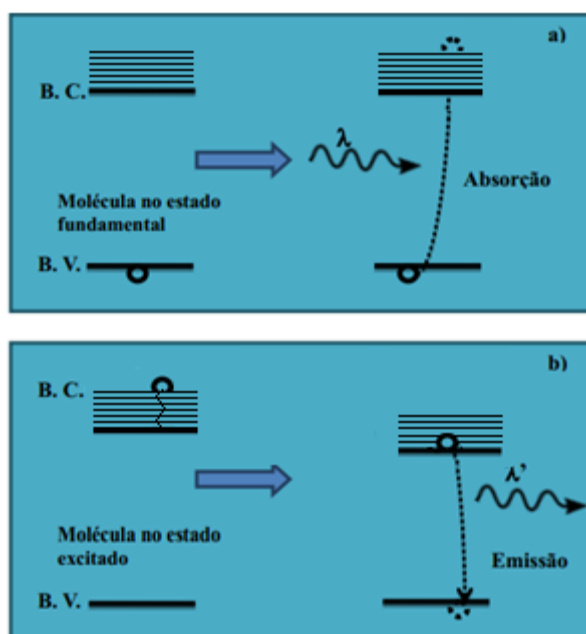


Figura 7: Representação esquemática do processo de absorção (a) e emissão (b) entre as bandas de valência (B.V.) e condução (B.C.) de um sistema de dois níveis.

Se um fóton de energia maior ou igual E_g incidir sobre um material semicondutor, ocorrerá uma transição eletrônica. Para ocorrer tal transição, o elétron deve receber energia suficiente para que ele seja promovido da banda de valência (deixando um buraco) e para a banda de condução. O processo descrito anteriormente é um processo radiativo definido como absorção óptica. Porém, o elétron na banda de condução gera um estado que não constitui uma condição de menor energia do sistema, e isso faz com que o elétron acabe retornando à banda de valência. O processo anterior quando há emissão de um fóton define a fotoluminescência [12]. Como a energia emitida é menor do que a energia absorvida, o

comprimento de onda λ de emissão é maior do que o absorvido. Sendo que na maioria dos polímeros conjugados o comprimento de onda emitido é na região do espectro visível [15].

2.4 Transição Eletrônica

Os estados eletrônicos são separados por uma quantidade de energia maior do que os estados vibracionais. Dentro dos estados eletrônicos de uma molécula tem um conjunto de estados vibracionais. Um estado eletrônico excitado é semelhante ao estado fundamental, assim como o estado vibracional. O espectro eletrônico dos polímeros possui uma estrutura vibracional fina, que é associada aos movimentos vibracionais das moléculas. O princípio de Franck-Condon [39] explica a origem da estrutura vibracional em processos eletrônicos não degenerados.

De acordo com o princípio de Franck-Condon, uma transição eletrônica é representada por uma linha vertical. Essa linha ilustra a natureza instantânea dos processos de absorção ou emissão de um fóton. Devido a grande diferença entre a massa dos núcleos e a massa dos elétrons, a transição eletrônica é um processo bem mais rápido do que o tempo de resposta dos núcleos. Sendo assim, após a absorção o estado excitado tem a mesma configuração nuclear do estado fundamental. Os núcleos atômicos têm um tempo característico da ordem de picosegundos, enquanto o tempo dos elétrons é da ordem de femtosegundos [40]. O princípio é baseado na aproximação de Born-Oppenheimer [41] que diz que os movimentos dos núcleos atômicos e dos elétrons podem ser tratados separadamente devido ao fato de que os movimentos dos elétrons são muito mais rápidos do que os movimentos dos núcleos [42, 43].

No trabalho de 1927, com o estudo do acoplamento dos elétrons com os núcleos em moléculas diatômicas Born e Oppenheimer consideraram um problema, que no referencial dos elétrons os núcleos estão praticamente fixos [44], com o seguinte Hamiltoniano:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}, \quad (2.4)$$

em que T_e a energia cinética dos elétrons, T_n a energia cinética dos núcleos, V_{ee} o operador que representa a repulsão elétron-elétron, V_{nn} representa a interação repulsiva núcleo-núcleo e V_{en} representa a atração entre elétron-núcleo. O Hamiltoniano H é um operador de interação entre o elétron e a rede. Ele contém as coordenadas eletrônicas r e as coordenadas dos núcleos

$R(H(r, R))$ acoplando os movimentos eletrônicos com as vibrações moleculares. Como os elétrons são bem mais rápidos do que os núcleos, como já foi dito, os núcleos são considerados estáticos na escala de tempo em que ocorre a transição eletrônica ($T_n \approx 0$). Nesta transição os elétrons no estado excitado terão uma nova configuração vibracional, diferente do núcleo. A aproximação de Born e Oppenheimer é caracterizada por desacoplar os movimentos eletrônicos dos movimentos vibracionais, sendo assim plausível tratar os problemas separadamente [45, 46].

O princípio de Franck-Condon é um complemento da aproximação de Born-Oppenheimer, no qual as mudanças eletrônicas e vibracionais mais prováveis são as que possuem a configuração nuclear do estado excitado semelhante a do estado fundamental. Portanto o novo nível vibracional deve ser instantaneamente compatível com as posições nucleares e o momento do nível vibracional no seu estado original [47]. O diagrama de energia potencial, exposto na figura 8, mostra dois estados eletrônicos e seu conjunto de estados vibracionais. Neste diagrama vemos o mínimo de energia que ocorre em diferentes distancias internucleares, este processo corresponde a uma linha vertical que une um nível vibracional do estado fundamental a um nível vibracional do estado excitado.

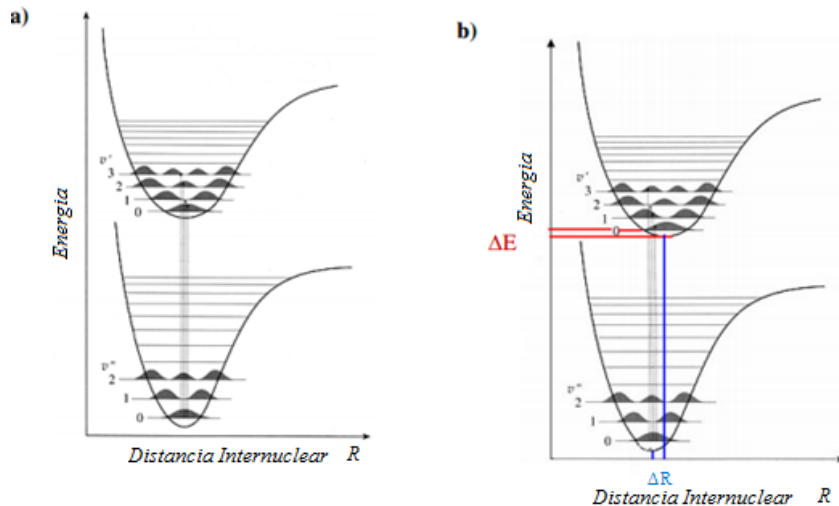


Figura 8: Transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução a). Retorno para a banda de valência b). As linhas verticais representam as transições eletrônicas, e as áreas mais escuras são as probabilidades dos estados vibracionais. Esta figura foi extraída e modificada da referência [48].

No estado excitado ocorre uma mudança da configuração de equilíbrio da molécula polimérica. Essa mudança de equilíbrio causa uma alteração nas posições do *HOMO* e *LUMO*, diminuindo a diferença de energia (ΔE) entre os orbitais. A curva de energias é deslocada

especialmente, como mostrado na figura 8b), dando origem ao fenômeno chamado deslocamento de Stokes. Como os estados eletrônicos são fortemente acoplados com os estados vibracionais, este deslocamento de energia define a intensidade de acoplamento elétron-fônon durante a transição óptica, relacionando-se pelo fator de Huang-Rhys [23]. Esse fator mede o deslocamento relativo entre os mínimos das curvas de energia do estado fundamental e excitado.

2.5 Interação da Radiação com a Matéria (A Regra de Ouro de Fermi)

Se um átomo se encontra no estado fundamental, de menor energia, ao absorver um fóton ele tem a probabilidade de ir para o estado superior. Este processo em que o átomo absorve radiação e muda de estado, é explicado pela regra de ouro de Fermi. Ela explica a interação com a matéria, e é utilizada para expressar a taxa de transição em função de tempo. A regra de ouro de Fermi pode aplicar às transições atômicas, decaimento nuclear, espalhamento, interação magnética (acoplamento spin-órbita), a uma grande variedade de transições físicas [49].

As interações que acontecem não podem ser compreendidas sem os cálculos da mecânica quântica, neste caso em particular a teoria de perturbações dependente do tempo para sistemas não degenerados, com algumas aproximações necessárias para entendimento dos cálculos. É adicionada ao Hamiltoniano uma pequena perturbação dependente do tempo, o Hamiltoniano do sistema possui a expressão seguinte:

$$H = H_0 + H_{int}, \quad (2.5)$$

sendo H_0 o Hamiltoniano do sistema não perturbado, e H_{int} é o Hamiltoniano perturbativo de interação da radiação com a matéria, que tem como efeito a transição entre os estados eletrônicos. Utilizando a equação de Schroedinger,

$$H\psi = E\psi, \quad (2.6a)$$

$$[H_0 + H_{int}]\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.6b)$$

as soluções possíveis são dadas pela expansão em autofunções ψ_n do Hamiltoniano não perturbado H_0 , que são da seguinte forma:

$$\psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (2.7)$$

onde $a_n(t)$ são os coeficientes e E_n são as autoenergias do Hamiltoniano não perturbado ($H_0 \psi_n = E_n \psi_n$). Os coeficientes dependentes do tempo $a_n(t)$ nos dá a $|a_n(t)|^2$, que é taxa de probabilidade de encontrar o sistema no tempo t , no estado n com energia E_n . Inserindo ψ na equação (2.6) e usando a relação de autoenergia do Hamiltoniano não perturbado, podemos calcular os coeficientes $a_n(t)$.

$$\sum_n a_n [E_n + H_{int}] \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = i\hbar \sum_n \left(\frac{da_n}{dt} - i \frac{E_n}{\hbar} a_n \right) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.8)$$

Os termos E_n se cancelam resultando na próxima equação:

$$i\hbar \sum_n \frac{da_n}{dt} \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_n a_n H_{int} \psi_n e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (2.9)$$

Multiplicando ambos os lados da equação por ψ_m^* , e integrando em todo espaço das coordenadas a equação anterior toma a forma [40],

$$\frac{da_m}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) H_{mn} e^{i(\omega_{mn} - \omega)t}, \quad (2.10)$$

sendo $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ e H_{mn} é o elemento de matriz de transição do estado n para o estado m que é definido por

$$H_{mn} = \int \psi_m^* H_{int} \psi_n d^3r. \quad (2.11)$$

A equação (2.10) é um resultado exato, mas ela não pode ser resolvida analiticamente. Para resolvê-la empregamos a teoria de perturbação. Desta forma como o H_{int} é um termo perturbativo consideramos que $H_{int} \ll H_0$. Expandindo os coeficientes $a_n(t)$ em série e potências vemos que o termo de ordem zero ($a_m^{(0)}(t)$) é uma constante, isso comprova que com a ausência da perturbação o sistema continuará no seu estado estacionário. Supondo que em $t = 0$ apenas o estado n tem população, ou seja $a_m^{(0)}(t) = \delta_{mn}$, considerando que a excitação do sistema começa em $t = 0$, e termina em t encontramos a solução de primeira ordem da equação (2.10)

$$a_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{mn} e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} dt = \frac{1}{i\hbar} \left(H_{mn} \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right). \quad (2.12)$$

A probabilidade de o sistema sofrer transição do estado n para o estado m é dada por:

$$|a_m^{(1)}|^2 = \frac{4|H_{mn}|^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega)t \right]}{\hbar^2 (\omega_{mn} - \omega)^2}. \quad (2.13)$$

Como a cada estado m e n estão associados dois grupos de estados, assim a probabilidade de se encontrar o sistema do estado m é

$$|a_m^{(1)}|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |H_{mn}|^2 \left(\frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega)t \right]}{(\omega_{mn} - \omega)^2} \right) D(\omega_{mn}) d\omega_{mn}, \quad (2.14)$$

sendo $D(\omega_{mn})$ a densidade de estados associada aos dois grupos de transição. A densidade de estados é aproximadamente constante quando $\omega_{mn} = \omega$, com um período de $\frac{2\pi}{t}$. E em um intervalo de tempo muito grande o termo entre parênteses dentro da integral tem um resultado definido. Assim obtemos o resultado de $|a_m^{(1)}|^2$ para calcular a probabilidade por unidade de tempo da transição dos grupos de estados n para m $|a_m^{(1)}|^2/t$, com energia entre E e $E + dE$ que é expressa por esta equação:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar\omega), \quad (2.15)$$

que é conhecida como **regra de ouro de Fermi**. Com ela pode se calcular a probabilidade total de se encontrar o sistema com energia E_m , que é dada por:

$$W_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m |H_{mn}|^2 D(E_m = E_n + \hbar\omega). \quad (2.16)$$

A regra de ouro de Fermi sendo aplicada aos mecanismos de absorção e emissão da luz monocromática e polarizada, como é utilizado neste trabalho toma a seguinte forma:

$$P_{n \leftrightarrow m}(t) = \left(\frac{|p|E_0}{\hbar} \right)^2 \sin^2 \frac{[(\omega_0 - \omega)t/2]}{(\omega_0 - \omega)^2}, \quad (2.17)$$

em que p é o termo que representa a radiação do dipolo elétrico e está associado com os estados antes e depois da excitação. A equação (2.17) nos mostra a taxa de transição do estado n para o estado m no processo de absorção e também se aplica ao processo de emissão, do estado m para o estado n .

2.6 Transferência de Energia- Mecanismo de Förster

Os processos eletrônicos são processos radiativos, no qual acontece a absorção ou a emissão de fótons. Dentro dos processos radiativos existe uma série de processos intermoleculares não radiativos. Esses processos são devido a interações, que muitas vezes são bem complexos de serem explicados. São propostos vários mecanismos para explicar a transferência de energia de forma não radiativa dentro dos polímeros conjugados. Dentre os mecanismos que explicam a transferência de energia de forma não radiativa, isto é sem a emissão ou reabsorção de um fóton, podemos mencionar a migração por *hopping* e o mecanismo de Förster.

A migração por *hopping* é definida como o tunelamento dos portadores de cargas entre as polímeros com diferentes comprimentos de conjugação, exigindo uma superposição das funções de onda do estado inicial e final [3, 50]. O mecanismo de Förster é o mais aceito para aceitar a migração e não exige a superposição das funções de ondas [50].

A transferência de energia ocorre entre moléculas muito próximas, e é sempre uma doação de energia que sai de uma molécula excitada doadora para outra molécula no estado fundamental aceitadora. A molécula doadora, quando excitada, relaxa para um estado mais baixo, liberando energia. Uma molécula aceitadora próxima é excitada simultaneamente aceitando esta mesma energia. Esse mecanismo de transferência de energia foi desenvolvido por Theodor Förster e é denominado de mecanismo Förster [51]. A interação entre as moléculas doadoras e aceitadoras é representada abaixo:



As equações acima mostram a transferência de energia de uma molécula excitada A^* para uma molécula receptora B , depois essa molécula excitada B^* doa energia para uma molécula C , exemplificando o processo de transferência de energia que acontece em cadeia.

Suponha que uma molécula é promovida de um estado eletrônico fundamental para um estado excitado. Quando isto acontece uma molécula vizinha sofre decaimento, porque ocorre uma interação bipolar. O mecanismo de Förster explica a migração da energia entre moléculas vizinhas de forma não radiativa, tal que a energia sai de segmentos de baixa conjugação para alta conjugação

Este processo de doação e aceitação da energia gera uma reação em cadeia. Um estado excitado de uma molécula transfere energia para uma molécula próxima, ocorrendo uma migração de energia. Haverá uma determinada molécula que terá uma probabilidade bem pequena de transferência de energia e essa probabilidade será menor do que a probabilidade de recombinação radiativa ou não radiativa, resultado na emissão de luz. Esta relação é mostrada no diagrama seguinte.

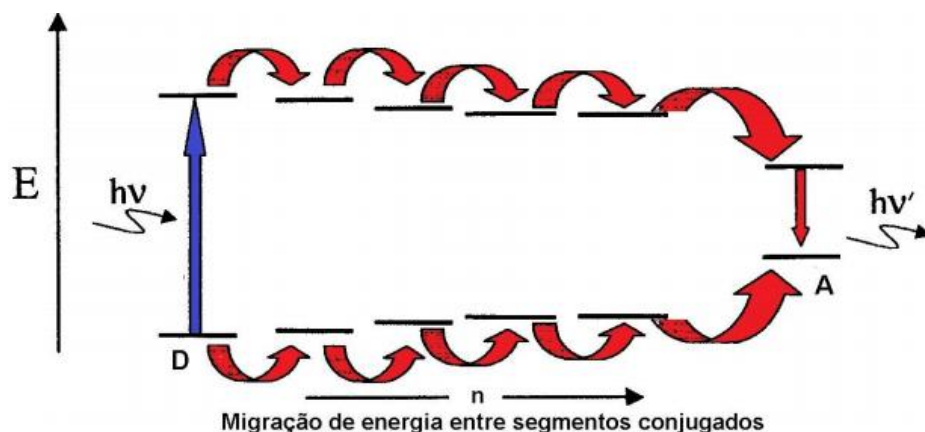


Figura 9: Diagrama da migração de energia nos segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada via mecanismo de Förster. Esta figura foi extraída da referência [37].

Os segmentos de menores tamanhos absorvem em maiores energias, a energia do *gap* é inversamente ao tamanho da cadeia polimérica. O mecanismo de Förster nos polímeros conjugados se inicia nos menores seguimentos transferindo energia para cadeias maiores até que ocorra a emissão radiativa.

Para que ocorra o mecanismo de Förster, tem que haver uma interação do tipo dipolo-dipolo a uma distância de até 10 nm [52]. A transferência de energia via mecanismo de Förster pode ser visualizada como um efeito antena [53]. Neste efeito ocorre a absorção da energia num primeiro momento e em seguida, a transferência de energia intramolecular sendo sucedida pela emissão. Para a transferência de energia da molécula doadora para a molécula receptora, deve ocorrer a sobreposição entre o espectro de emissão doador e o de absorção do aceitador [51, 54], como é mostrado na figura 8. A superposição geralmente é devido às

varias transições eletrônicas e vibracionais das espécies doadores e receptoras, dessa forma as espécies podem ficar em ressonância dependendo da sua proximidade [55].

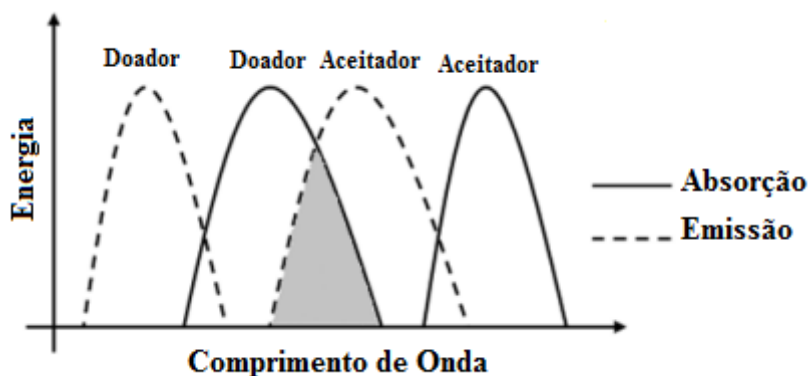


Figura 8: Ilustração da superposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador de forma não radiativa. Esta figura foi extraída da referência [48].

2.7 Absorção óptica

Diversas reações se iniciam pela absorção da radiação eletromagnética, como por exemplo, os processos fotoquímicos que absorvem energia radiante do Sol. Algumas dessas reações levam ao aquecimento da atmosfera graças à absorção da radiação ultravioleta [42]. Outro exemplo a ser citado, é a fotossíntese, as plantas absorvem a luz solar na faixa do visível realizando um processo físico-químico, a nível celular que gera a produção de oxigênio.

A absorção de luz de semicondutor é definida como a excitação de um elétron na banda de valência (banda de mais baixa energia), com a absorção de um fóton, para a banda de condução (banda de mais alta energia). Entre as regiões das bandas de valência e condução tem uma banda proibida chamada *gap*. Como mostrado na figura 6, a energia do “*gap*” (E_g) é igual à diferença entre o auge da banda de valência e o mínimo da banda de condução.

O processo de absorção em polímeros conjugados é descrito como a transição de um elétron do orbital molecular π para o orbital molecular π^* , que são os orbitais ligantes e antiligantes, como descrito nas secções anteriores. Com o movimento dos elétrons é bem mais rápido que o movimento dos núcleos atômicos pela aproximação de Born-Oppenheimer [41], as transições eletrônicas que ocorre na absorção são muito rápidas, entre $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{ s}$ [42], obedecendo ao princípio de Franck-Condon.

A absorção óptica é observada no espectro de absorbância como uma banda larga com energia maior ou igual a do *gap*. A absorbância é calculada a partir da intensidade transmitida, e essa intensidade é regida pela lei de Beer-Lambert. Essa é uma lei empírica, que homenageia o astrônomo Wilhelm Beer e ao matemático alemão Heinrich Lambert [56], ela é muito útil para estudar os aspectos quantitativos da absorção. Quando um feixe monocromático de radiação incide em meio absorvedor, sucede uma absorção que tem como ocorrência uma variação de intensidade dI , que é proporcional a distancia percorrida na amostra ($-I dx$), isto é

$$dI = -\alpha I dx, \quad (2.19)$$

em que $\alpha = \alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção e depende da natureza do meio absorvedor. O coeficiente de absorção α é o produto da seção de choque molecular σ , pelo número de moléculas por volume n , ($\alpha = \sigma n$). A seção de choque caracteriza a área de captura de fótons da molécula, cuja unidade é medida em cm^2 . Quanto maior a seção de choque, maior é a capacidade impedir a radiação incidente. Reescrevendo a expressão (2.19) e integrando em toda a espessura da amostra, encontramos uma expressão para a intensidade transmitida

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha l, \quad (2.20)$$

sendo l a espessura da amostra e I_0 é a intensidade definida em $x = 0$. Com a equação (2.20) é possível encontrar uma equação para intensidade da amostra, convertendo o logaritmo na base 10, obtendo a lei de Beer, como se segue:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l}, \quad (2.21)$$

em que I, I_0 são as intensidades finais e incidente, o parâmetro ϵ é o coeficiente de extinção, com unidades de $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, l é o comprimento da amostra (cm) e c a concentração molar ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). O coeficiente de extinção molar ϵ é uma propriedade intrínseca de cada material e tem uma dependência com o comprimento de onda de excitação, pois ele relaciona quanto a substância absorve radiação em uma frequência específica. A grandeza física que mede a eficiência de absorção para um comprimento de onda λ , é denominada de absorbância $A(\lambda)$. Com o coeficiente de extinção molar, é possível calcular a absorbância:

$$A = \epsilon c l. \quad (2.22)$$

A equação (2.22) mostra a relação linear da absorbância em função da concentração molar. A transmitância T descreve as características espectrais de uma amostra em função da frequência. A absorbância e a transmitância também podem ser calculadas com os valores das intensidades incidentes e transmitidas, e as duas grandezas estão relacionadas como mostrado nas equações abaixo:

$$A = \log \frac{I_0}{I}, T = \frac{I}{I_0} \text{ e } A = -\log T. \quad (2.23)$$

Na equação acima estamos desprezando a perda de energia por espalhamento e reflexão. Isso é visto na prática quando se trabalha com amostras homogêneas e quando é feita a linha de base para a medida de absorção. A lei de Beer- Lambert é aplicada desde que não haja interação entre as moléculas do soluto, e com ela forma a base quantitativa para todos os tipos de espectroscopia de absorção[56].

2.8 Propriedades Fotofísica de Polímeros

As ligações que ocorrem nos orbitais π são mais fracas do que as existentes nos orbitais σ , devido ao fato de serem formadas pela superposição dos orbitais p_z , e nesses orbitais ocorre formação de uma nuvem eletrônica. Esses orbitais moleculares possuem um elétron por sítio, por isso a banda de valência (banda π) é totalmente preenchida, e a banda de condução (banda π^*) está totalmente desocupada, esse fato da origem ao caráter semicondutor dos polímeros conjugados. Por tal motivo os processos ópticos acontecem apenas nos orbitais π , pois os elétrons π são excitados com pequenas quantidades de energia [57] que é da ordem da grandeza de materiais semicondutores [12].

2.8.1 Transferência de energia em processos radiativos e não radiativos

As transições eletrônicas em uma molécula ocorrem com uma sequência descrita da seguinte maneira: com a absorção de um fóton a molécula vai para o estado excitado, como a molécula tende a ficar no seu estado de menor energia, ela emite um fóton, quando o processo é radiativo, voltando para a banda de valência. Havendo emissão de um fóton a energia emitida será mais baixa do que aquela absorvida, porque a molécula, neste caso o polímero pode se “desexcitar” em partes de forma não radiativa, e nesse processo ela transfere energia para outros modos de energia; modos vibracionais, rotacionais, ou dispersando na forma

vibrações na rede [40]. A transferência de energia não radiativa nos polímeros conjugados é um processo muito rápido, e pode ser intra ou intermolecular [42, 56].

A luminescência é a emissão de radiação eletromagnética de um material excitado [58]. Fotoluminescência (PL) é a luminescência quando tem fonte de excitação o fóton. A fotoluminescência é dividida em dois mecanismos de emissão da energia: a fluorescência e a fosforescência. A relação entre os processos de absorção e de emissão é convenientemente ilustrada pelo diagrama de Jablonski. Este diagrama mostra a absorção e a diferença entre a fluorescência e a fosforescência.

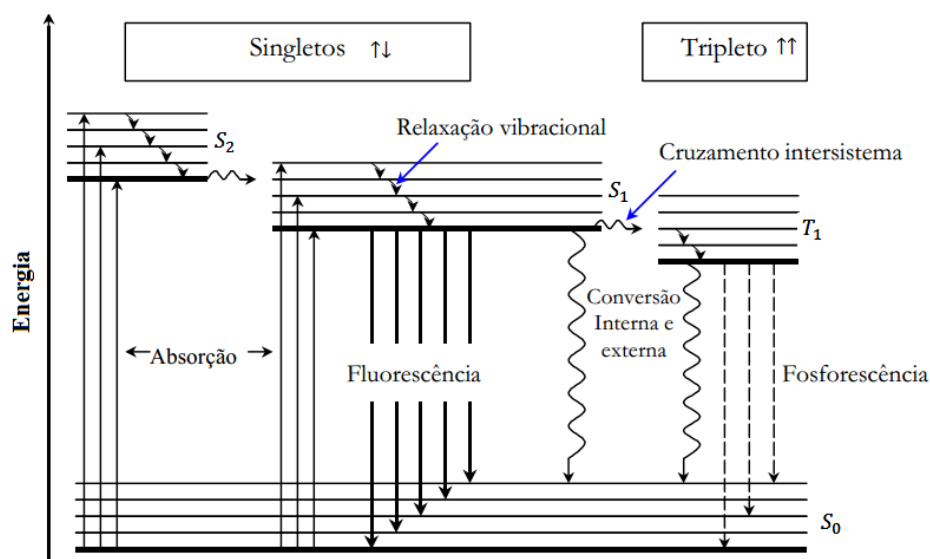


Figura 9: Representação do diagrama de Jablonski mostrando a absorção, a fluorescência e a fosforescência. Os níveis excitados à esquerda exemplificam estados singletos. O nível eletrônico excitado da direita representa um estado tripleto. As linhas proximamente espaçadas representam níveis de energia vibracional. Esta figura foi extraída e modificada da referência [59].

A fluorescência é emissão da radiação que causa a transição de um elétron de um estado excitado para o estado fundamental sem mudanças na multiplicidade de spin [42]. Ela sucede uma sequência de acontecimentos mostrados no diagrama. A molécula é estimulada após a absorção de um fóton com energia suficiente para que ela saia do estado fundamental singlete S₀ (↑↓), indo para um estado excitado singlete S₁, S₂, ..., S_n (↑↓) [60]. Este estado excitado não é um estado de equilíbrio, dessa forma o elétron irá perder a sua energia emitindo um fóton, e assim regressando para o estado de menor energia. Se o estado excitado for um estado eletrônico superior ao S₁, o elétron deverá perder energia de forma não radiativa, em um processo chamado *conversão interna* [40, 42] e assim alcançar o estado S₁

para ocorrer a fluorescência. O excesso de energia é perdido na forma de calor, fônons ou agitação da rede.

A fosforescência é um decaimento radiativo entre estados com multiplicidade diferente, em que ocorre uma mudança de spin de um estado tripleto ($\uparrow\uparrow$), para um estado singleto ($\uparrow\downarrow$) [40, 42, 56]. Como descrito anteriormente o elétron inicialmente é promovido de S_0 para um estado excitado singleto, o S_1 por exemplo, na fosforescência antes de voltar para o estado fundamental o elétron muda seu *spin*, indo de forma espontânea para um estado tripleto $T_1, T_2, \dots T_n$, que é um estado menos energético. Essa passagem do estado singleto para o estado tripleto de forma não radiativa é chamada de *cruzamento intersistema* ou *conversão intersistema* [40, 42], e envolve uma mudança no *spin* (de tripleto para singleto). O estado tripleto ($\uparrow\uparrow$) não é permitido devido a regras de seleção da mecânica quântica, por isso realiza-se a mudança de spin, e pelo mesmo motivo a fosforescência tem uma probabilidade muito pequena de acontecer. No final, ocorre a fosforescência em uma transição radiativa de T_1 para S_0 .

Enquanto a absorção tem um tempo entre $10^{-16} \sim 10^{-15} \text{s}$, a fluorescência tem um tempo de vida típico entre $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{s}$ e a fosforescência para moléculas orgânicas grandes são de $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{s}$ [42]. A molécula excitada está sujeita a colisões com as moléculas vizinhas de forma não radiativa, por esse motivo os tempos de emissão são bem maiores que o tempo de absorção. A fosforescência tem a duração muito mais longa do que a fluorescência, pois ela persiste durante um longo intervalo de tempo após a excitação, devido o tempo da troca de *spin* (de $\uparrow\uparrow$ para $\uparrow\downarrow$). Além da diferença nos intervalos de duração dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência em função do comprimento de onda, existe também um deslocamento, em que a fluorescência é deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à absorção, e a fosforescência é deslocada para maiores comprimentos de onda em relação à fluorescência. Esse deslocamento é conhecido como deslocamento de Stokes [40], e essa diferença ocorre devido aos processos de relaxação energética não radiativa.

Neste trabalho foram realizadas medidas de fluorescência em função da temperatura, mas devido a termos usuais os resultados são denominados de fotoluminescência em função da temperatura.

Capítulo III

Elipsometria de Emissão

A polarização é a natureza vetorial da luz, Christian Huygens foi o primeiro a propor que a luz apresentava um caráter vetorial, chegando a esta conclusão depois de analisar o comportamento da luz em cristais de calcita no ano de 1678 [61]. Huygens propôs essa teoria no Tratado sobre a luz [62], explicando claramente a reflexão, a refração e a difração. Com essa teoria Huygens contradizia Isaac Newton, que defendia a definição que a luz era uma partícula. Com o embasamento matemático e procedimento experimental em eletromagnetismo, óptica ondulatória e a experiência de dupla fenda James Clerk Maxwell, Augustin-Jean Fresnel e Thomas Young confirmaram a teoria de Huygens. Com a definição da polarização da luz, em aproximadamente 1852, George Gabriel Stokes criou um formalismo consistente para descrever qualquer estado de polarização. Ele introduz o conceito de observáveis para tratar o fenômeno de polarização, os observáveis são chamados de parâmetros de Stokes [61].

Será discutido neste capítulo o estado de polarização da luz, os parâmetros de Stokes e as matrizes de Mueller com suas ferramentas matemática, que formulam a teoria de elipsometria de emissão.

3.1 A polarização da luz

Uma luz que se propaga no eixo z pode ter seu campo elétrico decomposto em duas componentes perpendiculares, nos eixos x e y . O campo elétrico com essas características é representado na figura abaixo.

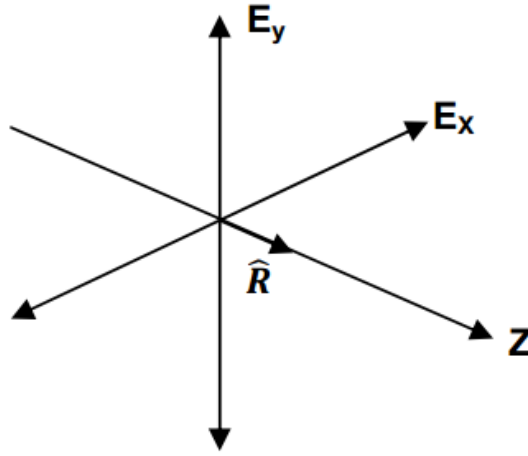


Figura 10: Representação das componentes do campo elétrico de uma luz que esta se propagando na direção . Esta figura foi extraída da referência [61].

O campo elétrico se propagando na direção do eixo z pode ter suas componentes ortogonais descritas pelas seguintes equações:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x), \quad (3.1a)$$

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\tau + \delta_y), \quad (3.1b)$$

no qual E_{0x} e E_{0y} são as amplitudes máximas dos campos nas direções x e y , $\tau = \omega t - kz$ é o propagador que contém a direção de propagação do campo elétrico. Utilizando a propriedade de soma dos cossenos, a equação anterior pode ser reescrita

$$\frac{E_x}{E_{0x}} = \cos\tau\cos\delta_x - \sin\tau\sin\delta_x, \quad (3.2a)$$

$$\frac{E_y}{E_{0y}} = \cos\tau\cos\delta_y - \sin\tau\sin\delta_y, \quad (3.2b)$$

multiplicando (3.2.a) por $\sin\delta_y$ e (3.2.b) por $\sin\delta_x$ em seguida subtraindo o resultado da (3.2.a) em (3.2 b):

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \sin\delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \sin\delta_x = \cos\tau \sin\delta, \quad (3.3a)$$

onde $\delta = \delta_y - \delta_x$. Repetindo o mesmo procedimento nas equações (3.2a) e (3.2b), mas agora multiplicando por $\cos\delta_x$ e $\cos\delta_y$, temos:

$$\frac{E_x}{E_{0x}} \cos \delta_y - \frac{E_y}{E_{0y}} \cos \delta_x = \sin \tau \sin \delta, \quad (3.3b)$$

elevando as equações (3.3.a) e (3.3.b) ao quadrado e somando, temos como resultado:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - 2 \frac{E_x E_y}{E_{0x} E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta. \quad (3.4)$$

Esta equação é conhecida como equação de uma elipse, sendo chamada de *elipse de polarização*. Ela mostra que em qualquer instante de tempo o lugar geométrico dos pontos descritos pelo campo óptico é uma elipse. Este comportamento é chamado de polarização óptica.

Agora descreveremos a luz polarizada, para certos valores de E_{0x} , E_{0y} e a fase δ .

3.1.1 Luz polarizada linear verticalmente e horizontalmente

Considerando o caso em que $E_{0y} = 0$ e $E_{0x} \neq 0$

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x), \quad (3.5a)$$

$$E_y(z, t) = 0, \quad (3.5b)$$

observando a equação da elipse de polarização (3.4), quando temos oscilação apenas na direção x a luz é linearmente polarizada nesta direção, chamada de luz polarizada linearmente horizontal. De modo similar, se $E_{0x} = 0$ e $E_{0y} \neq 0$, temos uma luz polarizada linearmente vertical.

3.1.2 Luz linearmente polarizada $\pm 45^\circ$

Neste caso a fase $\delta = 0$ ou $\delta = \pi$. A equação (3.4) reduz para:

$$\left(\frac{E_x}{E_{0x}} \pm \frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 0, \quad (3.6)$$

tendo como solução:

$$E_y = \mp \frac{E_{0y}}{E_{0x}} E_x. \quad (3.7)$$

A equação (3.7) descreve uma reta com coeficiente angular de $\mp E_{0x}/E_{0y}$, considerando que as amplitudes são iguais, temos uma inclinação de $\pm 45^\circ$, sendo que a luz está linearmente polarizada $+45^\circ$ ou -45° .

3.1.3 Luz circularmente polarizada

Quando $\delta = \pi/2$ ou $\delta = 3\pi/2$, a equação (3.4) reduz para

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} = 1. \quad (3.8)$$

Esta é a equação de uma elipse. Quando $E_{0x} = E_{0y} = E_0$, com as mesmas condições anteriores, a elipse de polarização se torna

$$\frac{E_x^2}{E_0^2} + \frac{E_y^2}{E_0^2} = 1. \quad (3.9)$$

Esta equação descreve uma circunferência. Neste caso a luz está circularmente polarizada, sendo circularmente polarizada a direita quando $\delta = \pi/2$ e circularmente polarizada a esquerda quando $\delta = 3\pi/2$.

3.2 A elipse de polarização

A elipse de polarização rodada é mostrada abaixo.

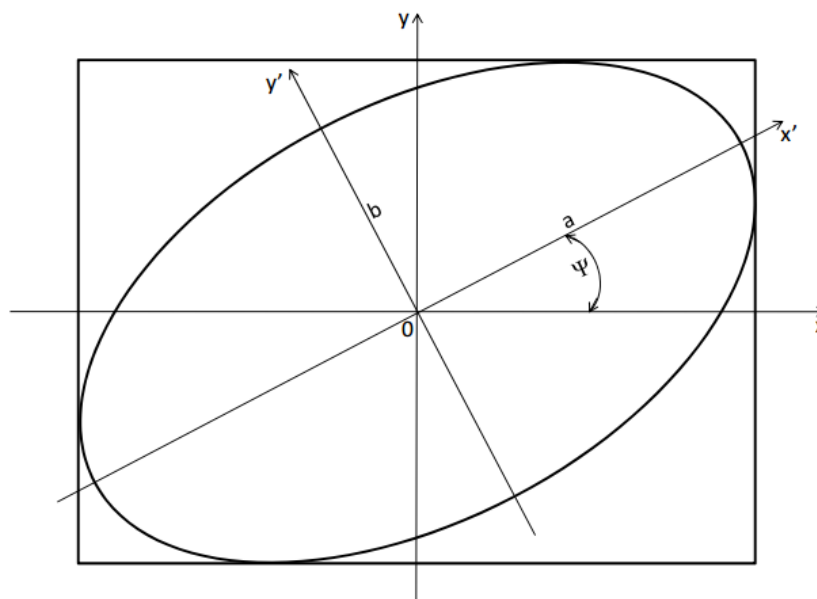


Figura 11: Representação da elipse de polarização rodada. Esta figura foi extraída da referência [63].

Os eixos O_x e O_y são os eixos não rodados, os eixos O'_x e O'_y são os eixos após a rotação, ψ é o ângulo entre os eixos O_x e O'_x . As componentes dos campos girados são escritas em função dos campos não girados, como mostrado abaixo:

$$E'_x = E_x \cos \psi + E_y \sin \psi, \quad (3.10a)$$

$$E'_y = -E_x \sin \psi + E_y \cos \psi. \quad (3.10b)$$

A equação da elipse para os eixos O'_x e O'_y pode ser escrita como:

$$E'_x = a \cos(\tau + \delta'), \quad (3.11a)$$

$$E'_y = \pm b \sin(\tau + \delta'), \quad (3.11b)$$

onde τ é o propagador e δ' é uma fase arbitrária. O sinal \pm descreve as duas possibilidades que o vetor pode descrever a elipse. O formato das equações foi escolhido para facilmente perceber que elas têm a forma de uma elipse. Como é mostrado na seguinte relação.

$$\frac{E'^2_x}{a^2} + \frac{E'^2_y}{b^2} = 1. \quad (3.12)$$

Para encontrarmos a e b em função de E_{0x} e E_{0y} reescrevemos a equação original do campo elétrico (3.1), substituindo na equação elas nas equações (3.10), e depois expandindo os termos encontramos as equações:

$$a \cos(\tau + \delta') = E_{0x} \cos(\tau + \delta_x) \cos \psi + E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \sin \psi, \quad (3.13a)$$

$$\pm b \sin(\tau + \delta') = -E_{0x} \cos(\tau + \delta') \sin \psi + E_{0y} \cos(\tau + \delta_y) \cos \psi. \quad (3.13b)$$

Realizando algumas manipulações matemáticas e isolando os termos com $\cos \tau$ e $\sin \tau$, temos um conjunto de quatro equações:

$$a \cos \delta' = E_{0x} \cos \delta_x \cos \psi + E_{0y} \cos \delta_y \sin \psi, \quad (3.14a)$$

$$a \sin \delta' = E_{0x} \sin \delta_x \cos \psi + E_{0y} \sin \delta_y \cos \psi, \quad (3.14b)$$

$$\pm b \cos \delta' = E_{0x} \sin \delta_x \sin \psi - E_{0y} \sin \delta_y \cos \psi, \quad (3.14c)$$

$$\pm b \sin \delta' = -E_{0x} \cos \delta_x \sin \psi + E_{0y} \cos \delta_y \cos \psi, \quad (3.14d)$$

Multiplicando a equação (3.14a) pela (3.14d) e a equação (3.14b) pela (3.14c), e posteriormente igualando os resultados, obtemos:

$$\begin{aligned}
& -E_{0x}^2 \cos^2 \delta_x \sin \psi \cos \psi - E_{0x}E_{0y} \cos \delta_x \cos \delta_y \sin^2 \psi \\
& + E_{0x}E_{0y} \cos \delta_x \cos \delta_y \cos^2 \psi + E_{0y}^2 \cos^2 \delta_y \sin \psi \cos \psi \\
& = E_{0x}^2 \sin^2 \delta_x \sin \psi \cos \psi + E_{0x}E_{0y} \sin \delta_x \sin \delta_y \sin^2 \psi \\
& - E_{0x}E_{0y} \sin \delta_x \sin \delta_y \cos^2 \psi - E_{0y}^2 \sin^2 \delta_y \sin \psi \cos \psi.
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Juntando alguns termos, chegamos a seguinte equação:

$$E_{0x}^2 \sin \psi \cos \psi - E_{0y}^2 \sin \psi \cos \psi = E_{0x}E_{0y} \cos \delta \cos(2\psi), \tag{3.16}$$

ou

$$\tan 2\psi = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \delta}{E_{0x}^2 - E_{0y}^2}. \tag{3.17}$$

Esta equação relaciona o ângulo de rotação ψ com E_{0x} , E_{0y} e δ . Sendo nula quando a fase $\delta = 90^\circ$ ou $\delta = 270^\circ$. Similarmente o termo ψ é nulo se E_{0x} ou E_{0y} é nulo, que o caso em que a luz é linearmente polarizada. Um parâmetro de grande interesse é o ângulo de excentricidade que é definido em termos da razão entre o semi-eixo maior da elipse e o semi-eixo menor de acordo com a relação [61].

$$\tan \chi = \pm \frac{b}{a}, \quad -\frac{\pi}{4} \leq \chi \leq \frac{\pi}{4}. \tag{3.18}$$

Para uma luz linearmente polarizada $b = 0$, $\chi = 0$. Da mesma forma que para uma polarização circular $b = a$ com $\chi = \pm \frac{\pi}{4}$. A equação (3.18) descreve os extremos da excentricidade para a elipse de polarização [56].

3.3 Parâmetros de Stokes

A elipse de polarização descreve o estado de polarização completo de uma onda eletromagnética, e por meio de uma única equação conseguimos vários estados de luz polarizada. Como já foi visto para os casos especiais da luz linearmente polarizada e circularmente polarizada. No entanto esta representação não é a mais adequada, pois ela não fornece uma descrição completa do estado na maioria dos casos, quando o campo elétrico tem polarização parcial, estado mais encontrado na natureza. Este formalismo considera a medida do campo elétrico, o que é impossível de ser observado, visto que ele oscila em um intervalo de 10^{-15} s segundos. Essas limitações fizeram com que Sir George Gabriel Stokes sugerisse um formalismo baseado em grandezas mensuráveis, isto é observáveis, para descrever o

estado de polarização da luz. Estes observáveis foram chamados de parâmetros de Stokes. O primeiro parâmetro expressa a intensidade total do campo óptico, os outros três parâmetros descrevem o estado de polarização. O que é observado é uma média temporal sobre o comportamento do campo. Tomando a média temporal da elipse a equação (3.4) torna-se:

$$\frac{\langle E_x^2(t) \rangle}{E_{0x}^2} + \frac{\langle E_y^2(t) \rangle}{E_{0y}^2} - 2 \frac{\langle E_x(t)E_y(t) \rangle}{E_{0x}E_{0y}} \cos \delta = \sin \delta. \quad (3.19)$$

Onde a média temporal é dada por:

$$\langle E_i(t)E_j(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E_i(t)E_j^*(t) dt \quad i, j = x, y. \quad (3.20)$$

Calculando a média temporal em cada termo, obtemos:

$$\langle E_x^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}^2, \quad (3.21a)$$

$$\langle E_y^2(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0y}^2, \quad (3.21b)$$

$$\langle E_x(t)E_y(t) \rangle = \frac{1}{2} E_{0x}E_{0y} \cos \delta. \quad (3.21c)$$

Multiplicando a equação (3.19) por $4E_{0x}^2E_{0y}^2$ e depois substituindo as equações o conjunto de equações (3.21) obtemos:

$$2E_{0x}^2E_{0y}^2 + 2E_{0x}^2E_{0y}^2 - (2E_{0x}E_{0y} \cos \delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2. \quad (3.22)$$

Para encontrarmos a expressão em função da intensidade, é necessário fazer o quadrado perfeito no lado direito da equação, depois adicionando e subtraindo o termo $E_{0x}^4 + E_{0y}^4$ encontramos a seguinte relação:

$$(E_{0x}^2 + E_{0y}^2)^2 - (E_{0x}^2 - E_{0y}^2)^2 - (2E_{0x}E_{0y} \cos \delta)^2 = (2E_{0x}E_{0y} \sin \delta)^2. \quad (3.23)$$

Os termos entre parênteses são os parâmetros de Stokes, eles representam a elipse de polarização por meio de observáveis, cada termo é um parâmetro de Stokes, escrevendo eles separadamente:

$$S_0 = E_{0x}^2 + E_{0y}^2, \quad (3.24a)$$

$$S_1 = E_{0x}^2 - E_{0y}^2, \quad (3.24b)$$

$$S_2 = 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta, \quad (3.24c)$$

$$S_3 = 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta, \quad (3.24d)$$

Depois de definir os parâmetros de Stokes a equação (3.23) pode ser reescrita como:

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (3.25)$$

Cada termo da equação anterior representa um parâmetro de Stokes, e cada um deles representa uma característica física. S_0 é a intensidade total da luz, S_1 descreve quantidade de luz polarizada linearmente horizontal ou vertical, S_2 representa a luz polarizada linearmente à $+45^\circ$ ou -45° e S_3 é a parcela de luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda. Os parâmetros de Stokes são quantidades reais escritas em termos das intensidades, eles são os observáveis da elipse de polarização e qualquer estado de polarização da luz pode ser escrito a partir deles, uma vez que eles conseguem dar uma descrição completa do estado de polarização de qualquer campo óptico.

A equação (3.25) representa um caso ideal, em que a luz é totalmente polarizada, no caso real em que a luz nem sempre é totalmente polarizada ela é escrito por uma desigualdade:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2. \quad (3.26)$$

A equação (3.17) também é escrita em função dos parâmetros de Stokes:

$$\tan 2\psi = \frac{S_2}{S_1}, \quad (3.27)$$

da mesma forma a relação para a excentricidade,

$$\sin 2\chi = \frac{S_3}{S_0}. \quad (3.28)$$

Com os parâmetros de Stokes podemos descrever o grau de polarização, ele é dado pela relação:

$$P = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}}}{S_0}, \quad (3.29)$$

quando $P = 0$ significa que a luz não está polarizada e $P = 1$ significa que a luz está totalmente polarizada, desta forma $0 \leq P \leq 1$.

Outro dado importante que podemos obter com os parâmetros de Stokes é a anisotropia. A isotropia é quando se tem um ordenamento molecular em todas as direções. A anisotropia é quando o ordenamento molecular é distinto entre as direções. Quando o filme polimérico é excitado com luz polarizada, também pode emitir luz polarizada [15]. Com o cálculo da anisotropia podemos analisar o ordenamento molecular dos filmes. O fator de anisotropia (r) é a maneira de vermos o ordenamento molecular. O fator de anisotropia r é dado por [63, 64]:

$$r = \frac{I_{\parallel,\parallel} - I_{\parallel,\perp}}{I_{\parallel,\parallel} + 2I_{\parallel,\perp}}. \quad (3.30)$$

Os termos dentro do fator de anisotropia são as intensidades, de forma que $I_{\parallel,\parallel}$ é a intensidade de emissão paralela, devido à excitação paralela e $I_{\parallel,\perp}$ é a intensidade de emissão paralela devido a emissão perpendicular. A anisotropia tem seus valores limitados, $0 \leq r \leq 1$. Se $r = 0$ o filme é totalmente isotrópico e quando $r = 1$ o filme é anisotrópico tendo um maior ordenamento molecular. Para calcular o valor de r consideramos que a componente y está perpendicular a ele, e as intensidades em cada direção são $E_{0x}^2 = I_{0x}$ e $E_{0y}^2 = I_{0y}$. Uma amostra sendo excitada na direção y , tem as seguintes intensidades: $I_{0y} = I_{\parallel,\parallel}$ e $I_{0x} = I_{\parallel,\perp}$. Dessa forma podemos escrever S_0 e S_1 em função das intensidades.

$$S_0 = I_{\parallel,\parallel} + I_{\parallel,\perp}, \quad (3.31a)$$

$$S_1 = I_{\parallel,\parallel} - I_{\parallel,\perp}. \quad (3.31b)$$

Encontramos as intensidades em função dos parâmetros:

$$I_{\parallel,\parallel} = \frac{S_0 + S_1}{2}, \quad I_{\parallel,\perp} = \frac{S_0 - S_1}{2}. \quad (3.32)$$

Substituindo as intensidades no fator de anisotropia obtemos:

$$r = \frac{2 \frac{S_1}{S_0}}{3 - \frac{S_1}{S_0}}. \quad (3.33)$$

Esta equação é uma forma de obtermos o fator de anisotropia em função dos parâmetros de Stokes. O fator de anisotropia nos mostra o grau de ordenamento da amostra, mas não indica a direção de ordenamento. Para sabermos a direção de ordenamento devemos

observar os espectros de absorção, eles nos mostram a direção que sucede uma maior absorção e onde a quantidade de cadeias poliméricas são maiores.

Outra maneira de se obter os parâmetros de Stokes é com a utilização de ondas planas, nesta representação o feixe incidente escrito da seguinte maneira:

$$E_x(z, t) = E_{0x}e^{i\delta_x}e^{i\omega t}, \quad (3.34a)$$

$$E_y(t) = E_{0y}e^{i\delta_y}e^{i\omega t}, \quad (3.34b)$$

sendo $E_x = E_{0x}e^{i\delta_x}$ e $E_y = E_{0y}e^{i\delta_y}$, as equações (3.24) são reescritas.

$$S_0 = E_x E_x^* + E_y E_y^*, \quad (3.35a)$$

$$S_1 = E_x E_x^* - E_y E_y^*, \quad (3.35b)$$

$$S_2 = E_x E_y^* + E_y E_x^*, \quad (3.35c)$$

$$S_3 = i(E_x E_y^* - E_y E_x^*). \quad (3.35d)$$

3.4 O vetor de Stokes

Os parâmetros de Stokes são representados por uma matriz coluna, essa representação é uma maneira muito útil e prática de ver os quatro parâmetros. Essa representação é chamada de vetor de Stokes e é descrita como é mostrado abaixo:

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}. \quad (3.36)$$

Matematicamente essa matriz não é um vetor, mas por convenção é chamado de vetor. Os vetores de Stokes para a elipse de polarização são escritos como

$$S = \begin{pmatrix} E_{0x}^2 + E_{0y}^2 \\ E_{0x}^2 - E_{0y}^2 \\ 2E_{0x}E_{0y}\cos\delta \\ 2E_{0x}E_{0y}\sin\delta \end{pmatrix}. \quad (3.37)$$

Esta equação também é chamada de vetor de Stokes para uma onda plana.

3.5 Formalismo Matricial de Mueller

A interação da luz polarizada com a matéria pode mudar o seu estado de polarização. Os vetores de Stokes são uma ferramenta necessária para o entendimento desta interação, pois eles descrevem o estado antes e depois da interação. Consideramos um feixe incidente que tem um vetor de Stokes S , ele se interage com um meio polarizador e depois desta interação o feixe emergente tem um novo vetor de Stokes S' . Os vetores de Stokes antes e depois da interação estão relacionados pela seguinte equação:

$$S' = M.S, \quad (3.38)$$

onde M é uma matriz de ordem 4×4 conhecida como matriz de Mueller, ela é escrita matricialmente como:

$$\begin{pmatrix} S'_0 \\ S'_1 \\ S'_2 \\ S'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{00} & m_{01} & m_{02} & m_{03} \\ m_{10} & m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{20} & m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{30} & m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}. \quad (3.39)$$

Esse formalismo foi introduzido por Hans Mueller no início da década de 1940. A ideia deste formalismo é semelhante à representação matricial de operador em mecânica quântica.

Quando ocorre a interação do feixe óptico com a matéria o seu estado de polarização pode mudar de forma que possam ser alteradas suas características como as suas amplitudes, a sua fase, suas componentes ortogonais ou a transferência de energia de um estado polarizado para um estado não polarizado. O polarizador é definido como um elemento que pode mudar o estado de polarização após uma interação com ele. Retardador é o elemento que apresenta uma mudança de fase em relação à ortogonal [61]. Nas seções adiante serão abordadas as matrizes de Mueller do polarizador e do retardador quarto de onda.

3.5.1 Matriz de Mueller de um polarizador

Um polarizador é item óptico que atenua as componentes do campo elétrico anisotropicamente, ou seja, de maneira desigual, gerando uma luz linearmente polarizada. Dessa forma os coeficientes de atenuação de amplitude são definidos como p_x e p_y nas direções x e y . O polarizador muda as componentes de um feixe incidente de E_x e E_y , para E'_x e E'_y . Os campos são relacionados por:

$$E'_x = p_x E_x \quad 0 \leq p_x \leq 1, \quad (3.40a)$$

$$E'_y = p_y E_y \quad 0 \leq p_y \leq 1. \quad (3.40b)$$

Substituindo essas equações nas equações (3.35) e usando a equação (3.39), temos a matriz de Mueller de um polarizador:

$$M_p = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} p_x^2 + p_y^2 & p_x^2 - p_y^2 & 0 & 0 \\ p_x^2 + p_y^2 & p_x^2 + p_y^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2p_x p_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2p_x p_y \end{pmatrix}. \quad (3.41)$$

O caso de um polarizador ideal, isto é que existe apenas ao longo de uma direção, teremos dois casos: polarizador horizontal ($p_x = 1, p_y = 0$) e polarizador vertical ($p_x = 0, p_y = 1$). A matriz de Mueller para estes dois casos é mostrada abaixo, onde M_{p_x} representa o polarizador horizontal e M_{p_y} é o polarizador vertical.

$$M_{p_x} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad M_{p_y} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.42)$$

3.5.2 Matriz de Mueller de um retardador

O retardador é um elemento polarizador que muda a fase um de um feixe óptico. Ele introduz um deslocamento de fase ϕ entre as componentes do campo incidente. Essa diferença de fase de fase entre as componentes pode ser idealizada como se no eixo x fosse introduzida uma diferença de fase de $\frac{\phi}{2}$, e no eixo y fosse introduzido uma diferença de fase de $-\frac{\phi}{2}$. Sendo E_x e E_y os campos incidentes, os campos emergentes (E'_x e E'_y) são escritos como:

$$E'_x = E_x e^{i\frac{\phi}{2}}, \quad (3.43a)$$

$$E'_y = E_y e^{-i\frac{\phi}{2}}. \quad (3.43b)$$

Substituindo os campos incidentes das equações acima no cálculo dos parâmetros de Stokes conseguimos calcular o vetor após a polarização S' . Utilizando a equação (3.39) encontramos a matriz de Mueller de um retardador de onda que é mostrado logo abaixo:

$$M_p = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos\phi & \sin\phi \\ 0 & 0 & -\sin\phi & \cos\phi \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

Há dois casos especiais na matriz de Mueller de um retardador, para $\phi = 90^\circ$ e para $\phi = 180^\circ$. Quando $\phi = 90^\circ$ a fase sofre um atraso de um quarto de onda em relação a sua componente ortonormal, este elemento óptico é chamado de retardador de um quarto de onda. Quando $\phi = 180^\circ$ a fase sofre um atraso de meia onda em relação sua componente ortonormal, este elemento óptico é chamado de retardador de meia onda. Utilizamos neste trabalho o retardador de um quarto de onda, cuja matriz é mostrada abaixo:

$$M_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

O retardador de um quarto tem uma propriedade muito interessante, em que ele transforma a luz polarizada linearmente $\pm 45^\circ$ em luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda. O contrário também é recíproco, um feixe com polarização linearmente à esquerda ou à direita ao incidir no retardador de um quarto de onda gera luz polarizada linearmente com orientação $\pm 45^\circ$.

3.5.3 Matriz de Mueller de um rotor

Um rotor é um retardador rodado. Eles são utilizados para mudar o ângulo da elipse de polarização. Quando o retardador é rodado são alteradas as componentes do feixe, de uma maneira diferente de um retardador comum. Isto é visível na matriz de Mueller, como veremos adiante. Considerando que o retardador está rodado de um ângulo θ , em relação aos eixos x e y como vemos na figura 12.

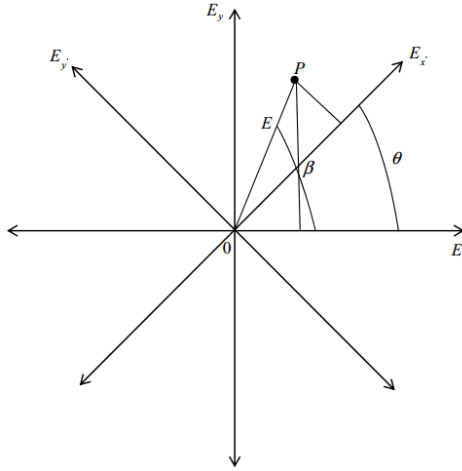


Figura 12: Exemplificação de rotação de um campo óptico por um rotor. Esta figura foi extraída da referência [61].

Sendo E_x e E_y os coordenadas originais e β é o ângulo entre E_x e E_y . As coordenadas são escritas como:

$$E_x = E \cos \beta, \quad (3.46a)$$

$$E_y = E \sin \beta, \quad (3.46b)$$

e as coordenadas dos eixos rodados E'_x e E'_y são:

$$E'_x = E \cos(\beta - \theta), \quad (3.47a)$$

$$E'_y = E \sin(\beta - \theta). \quad (3.47b)$$

Podemos ver a relação entre os eixos rodados e não rodados pelas expressões:

$$E'_x = E_x \cos \theta + E_y \sin \theta, \quad (3.48a)$$

$$E'_y = -E_x \sin \theta + E_y \cos \theta. \quad (3.48b)$$

Com as equações anteriores é possível calcular o vetor de Stokes de um rotor, e com ele obtemos a matriz de Mueller de um rotor:

$$M_R(2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\theta) & \sin(2\theta) & 0 \\ 0 & -\sin(2\theta) & \cos(2\theta) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.49)$$

A equação (3.49) nos mostra que rodar o rotor em θ , representa uma rotação de 2θ nas componentes.

3.5.4 Matriz de Mueller para um elemento polarizado rodado

Considerando S' como um vetor após passar por um componente rodado e S o vetor incidente, os dois vetores estão relacionados como mostrado abaixo:

$$S' = F_R(2\theta)S. \quad (3.50)$$

O rotor é um elemento óptico virtual, pois considera que exista um elemento óptico virtual que gira as componentes do feixe incidente. Após passa pelo rotor a luz se interage com o polarizador e sai um feixe emergente S'' , descrito a seguir:

$$S'' = MS', \quad (3.51a)$$

$$S'' = MF_R(2\theta)S. \quad (3.51b)$$

Para voltar para as coordenadas originais x e y aplicamos o rotor no sentido anti-horário $F_R(-2\theta)$ no vetor S'' ,

$$S'' = F_R(-2\theta)MF_R(2\theta)S, \quad (3.52)$$

definindo a matriz de um componente óptico rodado,

$$M(2\theta) = F_R(-2\theta)MF_R(2\theta). \quad (3.53)$$

Substituindo a equação da matriz de um rotor quarto e a matriz de um retardador na equação anterior, encontramos:

$$M_{\frac{\lambda}{4}}(2\theta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta) & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & -\sin(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta)\cos(2\theta) & \sin^2(2\theta) & \cos(2\theta) \\ 0 & \sin(2\theta) & -\cos(2\theta) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.54)$$

Esta é a matriz de Mueller de um retardador quarto de onda rodado em um ângulo θ . A equação anterior representa o polarizador utilizado neste trabalho.

3.6 A elipsometria de emissão

O método utilizado experimentalmente para medir os parâmetros de Stokes é denominado elipsometria. A técnica da elipsometria é bem complexa, com dificuldades intrínsecas, como um aparato experimental complexo, com várias fontes de erro, tais como o alinhamento óptico [61]. Uma forma de mensurar os parâmetros de Stokes é via análise de Fourier, com a utilização de um quarto de um retardador quarto de onda. A utilização desse

método para análise de materiais orgânicos recebeu o nome de elipsometria de emissão [15, 16]. O arranjo é mostrado na figura 13.

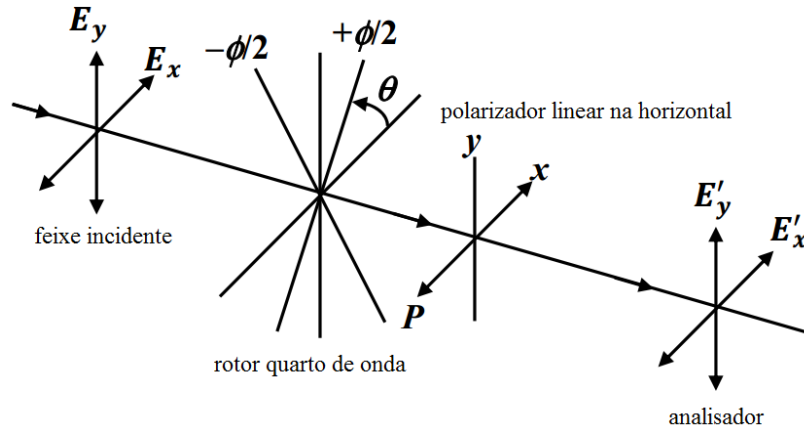


Figura 13: Arranjo experimental da elipsometria de emissão utilizando um rotor quarto de onda e um polarizador linear na horizontal. Esta figura foi extraída da referência [52].

A elipsometria de emissão consiste na concentração da luz emitida pela amostra em um conjunto de lentes. Após sair da amostra a luz incide em um rotor quarto de onda e posteriormente passa por um polarizador fixo. Desta forma o vetor de Stokes ao atingir a amostra se relaciona como mostra a equação (3.55):

$$S'' = M_p M_{\frac{\lambda}{4}} S, \quad (3.55)$$

sendo M_p a matriz de Mueller de um polarizador linear na horizontal dado pela equação (3.42). Um feixe de Stokes geral depois de se interagir com a matriz de Mueller de um rotor quarto de onda fica da seguinte maneira:

$$S' = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta + S_3 \sin 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta \cos 2\theta + S_2 \sin^2 2\theta + S_3 \sin 2\theta \\ S_1 \sin 2\theta - S_2 \cos 2\theta \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

Sendo o vetor de Stokes encontrado pela equação (3.39),

$$S'' = \frac{1}{2} (S_0 + S_1 \cos^2 2\theta + S_2 \sin 2\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.57)$$

Reescrevendo a equação anterior:

$$S'' = \frac{1}{2} \left[\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos 4\theta + \frac{S_2}{2} \sin 4\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta \right] \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.58)$$

Análogo à equação (3.36) escrevemos a intensidade do campo eletromagnético emergente $I(\theta)$:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} \left[\left(S_0 + \frac{S_1}{2} \right) + \frac{S_1}{2} \cos 4\theta + \frac{S_2}{2} \sin 4\theta \cos 2\theta - S_3 \sin 2\theta \right]. \quad (3.59)$$

A equação acima pode ser reescrita como:

$$I(\theta) = \frac{1}{2} [A - B \sin 2\theta + C \cos 4\theta + D \sin 4\theta]. \quad (3.60)$$

A equação anterior é denominada equação fundamental da elipsometria de emissão, ela oferece valores únicos para os parâmetros A, B, C e D , estes são definidos como:

$$A = S_0 + \frac{S_1}{2}, \quad (3.61a)$$

$$B = S_3, \quad (3.61b)$$

$$C = \frac{S_1}{2}, \quad (3.61c)$$

$$D = \frac{S_2}{2}, \quad (3.61d)$$

A equação do A, B, C e D é uma série de Fourier truncada. Os coeficientes A, B, C e D são encontrados pelas relações de ortogonalidade da série [65], para a função $I(\theta)$ temos:

$$A = \int_0^{2\pi} I(\theta) d\theta, \quad (3.62a)$$

$$B = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \sin(2\theta) d\theta, \quad (3.62b)$$

$$C = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \cos(4\theta) d\theta, \quad (3.62c)$$

$$D = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} I(\theta) \sin(4\theta) d\theta. \quad (3.62d)$$

Na prática medimos $I(\theta)$ relacionado com ângulo e calculamos os parâmetros A, B, C e D para depois determinar S_0, S_1, S_2 e S_3 e assim descrevemos o estado de polarização

da luz. Experimentalmente o rotor quarto de onda anda em ângulos discretos e igualmente espaçados, as equações (3.62) são escritas de forma discreta:

$$A = \frac{2}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_i), \quad (3.63a)$$

$$B = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_i) \sin(2n\theta_i), \quad (3.63b)$$

$$C = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_i) \cos(4n\theta_i), \quad (3.63c)$$

$$D = \frac{4}{N} \sum_{n=1}^N I(n\theta_i) \sin(4n\theta_i), \quad (3.63d)$$

sendo N a quantidade de passos dados pelo rotor quarto de onda, θ_i é o tamanho do passo dado. A equação fundamental da elipsometria é constituída de seno e cossenos, essas funções são oscilantes, sendo assim podemos compreender o número mínimo de pontos a serem medidos experimentalmente. Para calcularmos essa quantidade de pontos mínimos, foram feitos os gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, estes são os termos junto com as intensidades presentes na equação (3.60). A figura 14 mostra os gráficos destas funções:

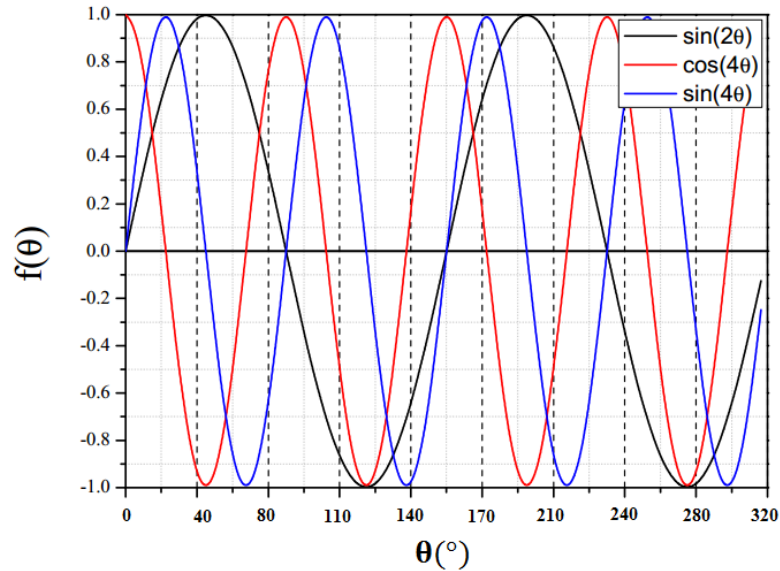


Figura 14: Gráficos das funções $\sin(2\theta)$, $\cos(4\theta)$ e $\sin(4\theta)$, representados pelas cores pretas, vermelhas e azuis. As linhas pontilhadas do eixo dos radianos indicam os ângulos múltiplos de 40° . Esta figura foi extraída e modificada da referência [63].

Pelo gráfico vemos que essas funções podem se combinar de oito maneiras diferentes, com isso vemos que a função $I(\theta)$ deve ser medida nos pontos que contém essa combinação. Olhando a figura 14 vemos que com passos de 40° conseguimos reproduzir todas as combinações possíveis das funções contidas na equação de $I(\theta)$. Com passos de 40° , as medidas de elipsometria de emissão foram realizadas utilizando $N = 9, \theta_i = \frac{2\pi}{9}$ e $n = 0, 1, \dots, 8$.

Esse método de obter os parâmetros de Stokes por nove pontos foi feito primeiramente por Dalkiranis e colaboradores [63], neste trabalho eles mostram que são necessários apenas nove pontos para calcular os parâmetros de Stokes, reduzindo o número de pontos em relação a trabalhos anteriores [15, 52, 55].

Capítulo IV

Materiais e Métodos

O polímero conjugado utilizado neste trabalho é Poli (3- hexiltiofeno) (P3HT), ele é um polímero do tipo-p e possui uma alta mobilidade. O dopante foi o Tetracianoquinodimetano (TCNQ), é um material com alta condutividade elétrica e um forte aceitador de elétrons. As soluções de P3HT com TCNQ foram depositadas em substratos de quartzo previamente limpos, pela técnica de deposição *casting* para a obtenção de filmes finos. Na análise das propriedades ópticas dos filmes de P3HT com TCNQ foram realizadas medidas de absorção óptica, fotoluminescência em função da temperatura e por último a elipsometria de emissão em função da temperatura. Neste capítulo descreveremos os materiais utilizados junto com os procedimentos e as técnicas experimentais realizadas durante o decorrer deste trabalho.

4.1 P3HT

O P3HT Poli (3- hexiltiofeno) é um derivado do politiofeno, é polímero semicondutor do tipo-p, atuando como um bom doador de elétrons. É um material muito flexível, devido às ligações entre os anéis tiofênicos serem de natureza simples. Possui uma alta mobilidade, com um valor de $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ [2]. O P3HT possui um monômero composto de um anel tiofênico e uma ramificação hexil ligada na posição três do anel. Tem uma banda de absorção no intervalo de 620 a 650 nm, este intervalo coincide com o a luz solar de maior intensidade [66]. A estrutura química do P3HT é apresentada na figura 15:

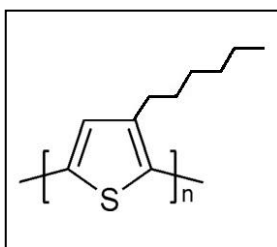


Figura 15: Representação química do monômero do P3HT. Esta figura foi extraída da referencia [2].

Os polímeros em geral têm propriedades físicas que podem sofrer alteração de acordo com a sua massa molecular. A massa molecular é determinada a partir do comprimento da cadeia polimérica, com o aumento da cadeia polimérica temos o aumento da mobilidade de cargas. Além da influência do comprimento das cadeias poliméricas, o P3HT assume configurações estruturais diferentes, essas configurações podem influenciar nas propriedades físicas. Os monômeros do P3HT podem se ligar de duas formas diferentes, HT (*Head – to – Tail*) ou HH (*Head – to – Head*), e isso será importante na conformação dos filmes finos, podendo alterar suas propriedades. As duas formas são observadas na figura abaixo:

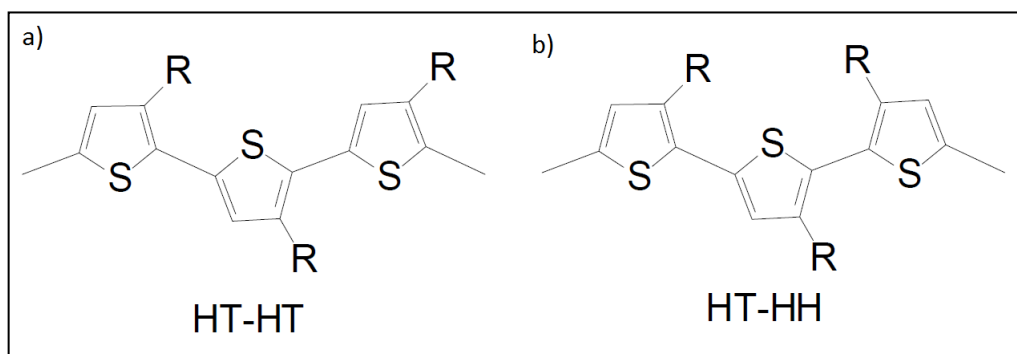


Figura 16: a) Representação da configuração Head-to-Tail e b) Head-to-Head do P3HT. Esta figura foi extraída da referência [2].

Uma estrutura regiorregular é definida como uma cadeia polimérica que apresenta todos os seus monômeros orientados segundo a orientação HT [66]. Se a cadeia apresenta apenas configurações do tipo HT, temos um polímero 100% regiorregular. Quando o grau de HT diminui e HH aumenta, a porcentagem de regiorregularidade do P3HT diminui [2, 66]. Os polímeros do tipo P3HT que apresentam os melhores resultados na absorção e emissão dos processos ópticos são os que contêm maiores configurações do tipo HT [67]. O P3HT utilizado neste trabalho apresenta um 99,8% de regiorregularidade.

As propriedades descritas do P3HT fazem que ele seja um ótimo polímero a ser utilizado em células solares orgânicas, em transistor de filme fino e emissores de luz (OLED), devido a sua alta mobilidade [68].

4.2 TCNQ

O Tetracianoquinodimetano (TCNQ) é um composto orgânico que tem a seguinte fórmula química: $(NC)_2CC_6H_4C(CN)_2$. Ele foi descoberto no início de 1960, possuindo uma alta volatilidade e um alto coeficiente de atrito [69, 70]. O TCNQ é um sólido cristalino,

conhecido como um forte aceitador de elétrons sendo utilizado para preparar sais de transferência de carga, tendo bastante interesse em eletrônica molecular [71]. O TCNQ foi capaz de formar alguns compostos com condutividades tão elevadas como 5×10^{-4} a $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, chamando bastante atenção, pois essa alta condutividade elétrica é bem influente no desenvolvimento da eletrônica orgânica [69]. Essa alta condutividade está associada com as estruturas cristalinas do TCNQ [72]. A estrutura química do TCNQ é apresentada abaixo:

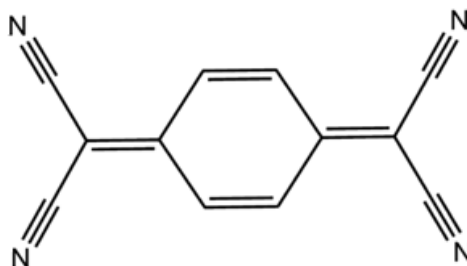


Figura 17: Estrutura química do TCNQ. Esta figura foi extraída da referência [70].

Em trabalhos anteriores já foi verificado a forma de interação entre o P3HT e o TCNQ, foi visto que os dois não interagem quimicamente, ou seja, os dois materiais ficam misturados e assim eles tem apenas uma interação física [73, 74]. Neste trabalho iremos estudar como essa interação física altera as propriedades ópticas destes materiais. Os dois materiais estudados neste trabalho foram sintetizados pelo professor Fernando Cristovan da UNIFESP- Universidade Federal de São Paulo.

4.3 Preparo das Soluções

Neste trabalho, propusemos o estudo de filmes de P3HT dopados com TCNQ em diferentes concentrações. Foram preparadas soluções do P3HT com TCNQ em quatro concentrações distintas, essas soluções foram preparadas com o solvente Diclorometano (DCM) como pode ser observado na tabela 1, apresentada logo em seguida, onde C é a concentração em massa de TCNQ em relação à massa de P3HT.

Tabela 1: Valores utilizados para preparar as soluções.

	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3	Sol. 4
P3HT	$3,50 \times 10^{-5} \text{ g}$	$3,50 \times 10^{-5} \text{ g}$	$3,50 \times 10^{-5} \text{ g}$	$3,50 \times 10^{-5} \text{ g}$
TCNQ	-----	$3,2 \times 10^{-7} \text{ g}$	$9,7 \times 10^{-7} \text{ g}$	$1,61 \times 10^{-6} \text{ g}$
% TCNQ	-----	0,1 %	0,3 %	0,5 %
DCM	15 ml	15 ml	15 ml	15 ml
C		1×10^{-3}	3×10^{-3}	$4,99 \times 10^{-3}$

Devido à pequena massa do TCNQ nas soluções, tivemos que pesar uma maior quantidade de TCNQ, pois quantidades da ordem de 10^{-6} g estavam fora do alcance da balança utilizada. Com uma quantidade maior de TCNQ a balança conseguiria pesar com precisão satisfatória e fazer uma solução em DCM, a partir dessa solução, poderíamos obter as quantidades necessárias para fazer a dopagem, pegando alguns microlitros de solução que contivessem a quantidade de TCNQ desejada. A partir dessas soluções tornou-se possível a confecção dos filmes como será explicado logo adiante. A balança utilizada para realizar a pesagem dos materiais, foi uma balança da SHIMADZU modelo ay220, Max.:220g, Min.:0,01g, d:0,0001g, e: 0,001g.

4.4 Preparo dos Substratos

Os filmes *casting* de P3HT e P3HT dopados com TCNQ foram confeccionados em substratos de quartzo, previamente limpos. Para a limpeza destes substratos primeiramente realizamos a remoção da sujeira superficial e visível com água e sabão comum. Depois os filmes foram submetidos a uma lavagem química, para a remoção de possíveis impurezas mais persistentes e resíduos biológicos que por ventura se encontravam presentes na superfície do substrato. Essa lavagem química foi realizada com uma solução conhecida como Água Régia, que é nada mais do que uma mistura de Ácido Clorídrico (HCL) e Ácido nítrico (HNO_3), na proporção de 3:1, respectivamente, essa solução é conhecida por ser muito corrosiva. Finalizando o processo de limpeza os substratos foram enxaguados com água ultrapura (Mili-Q) para retirar os produtos químicos utilizados na lavagem química. Após esta etapa, todos os substratos foram secos com jatos de gás argônio.

Consequente à secagem, os substratos foram submetidos ao processo de hidrofilição para tornar o substrato mais aderente à solução, a solução de hidrofilição realiza um acúmulo de cargas na superfície dos substratos, tornando-os mais atrativos à solução. Após o processo de hidrofilição os substratos se tornam capazes de aderir à água por eletrização [75].

Todos os procedimentos experimentais químicos foram realizados no laboratório de química do Grupo de Espectroscopia Molecular (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia - INFIS.

4.5 Sínteses das Amostras

Os filmes são obtidos com a deposição das soluções apresentadas na tabela 1, sobre o substrato de quartzo pela técnica, conhecidas como *casting*. Os filmes foram nomeados de acordo com sua concentração de dopante, sendo: **filme 00**, aquele que não apresenta nenhum dopante, **filme 01** com 0,1% de dopante, **filme 03** com 0,3% de dopante e por fim o **filme 05** que apresenta 0,5% da sua massa de dopante.

O método de deposição *casting* consiste no espalhamento uniforme da solução percussora no substrato (neste caso foi utilizado substrato de quartzo). A solução então é deixada a evaporar dando origem ao filme polimérico sobre a superfície do substrato, sendo este, caso necessário, submetido ao tratamento térmico. Filmes obtidos pela forma *casting* tem a espessura controlada apenas pela concentração da solução. Dessa forma os filmes obtidos via *casting* apresentam espessuras maiores e com alto grau de desordem estrutural e baixa homogeneidade [76].

A figura 18 exemplifica a técnica *casting*, nela observamos em (a) a solução polimérica em um Becker; em (b), uma micropipeta que foi utilizada para gotear a solução sobre o substrato. Em (c), podemos observar o substrato limpo e hidrofiliado com dimensões de 10mmx10mm. Em (d); observamos a solução já depositada sobre o substrato, formando uma espécie de bolha devido à tensão superficial que propicia a formação de filmes mais espessos. Após a evaporação do solvente, que pode ser feita em atmosfera ambiente ou em vácuo, temos a formação do filme como indicado em (e).

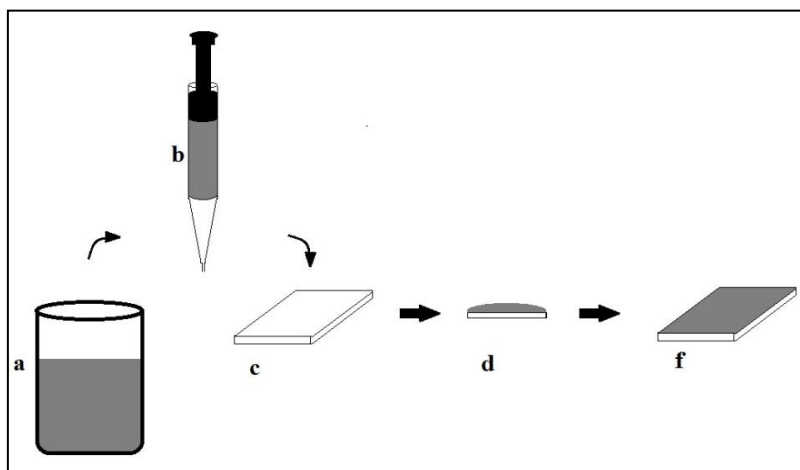


Figura 18: Exemplificação do método de deposição *casting*. Esta figura foi extraída da referência [76].

4.6 Medidas Ópticas

Nesta seção, descreveremos o funcionamento dos equipamentos e os experimentos para a realização da caracterização óptica dos filmes poliméricos.

4.6.1 Absorção Óptica

Com a medida de absorção óptica podemos verificar como a intensidade da luz na amostra varia de acordo com o comprimento de onda de excitação. As medidas de absorção óptica foram feitas no Grupo de Espectroscopia Molecular (GEM) do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia – INFIS, com o auxílio do espectrofotômetro FEMTO UV-VIS-800XL. Conectado a um computador, o espectrofotômetro FEMTO realizou as medidas com uma lâmpada de deutério- tungstênio. A absorção foi realizada na faixa de 190 a 900 nm, com uma varredura de 2 nm e a partir dela foi possível ver a influência do TCNQ no P3HT. Realizamos o processo de medida da absorção na solução do TCNQ diluído no DCM e nos filmes 00, 01,03 e 05 do P3HT.

A medida da absorção óptica é regida pela Lei de Beer descrita nos conceitos teóricos, a intensidade medida é proporcional ao coeficiente de extinção do material. As medidas de absorção óptica nos permite acompanhar a influência do TCNQ no P3HT com o aumento da dopagem e a forma de linha de absorção dos filmes. Essa técnica fornece informações que complementam as medidas de fotoluminescência, como por exemplo, o comprimento de onda para uma melhor excitação.

4.6.2 Fotoluminescência em Função da Temperatura

As medidas da fotoluminescência em função da temperatura nos permitem uma análise nos mecanismos da transição em relação ao comprimento de onda da excitação. Todas as medidas da fotoluminescência tiveram como fonte de excitação um laser de Ar^+ monocromático, com comprimento de onda 514 nm e utilizamos o espectrofotômetro (EF) USB4000 da Ocean Optics para detectar a luminescência da amostra.

Foi realizado o mesmo procedimento para quatro filmes de P3HT. A amostra foi colocada dentro de uma câmara onde, assim que foi fechada iniciaram-se os procedimentos para fazer vácuo (10^{-3} Torr) e abaixar a temperatura até 50 K, onde realizamos a primeira

medida, a partir da qual iniciamos o aumento da temperatura e a realização das medidas em um intervalo de 20 K, até a temperatura ambiente, 300 K.

Dentro do criostato, fizemos o controle da atmosfera com o auxílio de duas bombas de vácuo, uma delas ligada na câmara externa do criostato, e a segunda foi ligada na câmara interna do criostato, onde os filmes foram colocados. Na câmara interna injetamos o gás hélio para auxiliar no resfriamento até obter a temperatura de 50 K. Quando a temperatura chegou a 50 K começamos a medir a fotoluminescência e logo após subimos a temperatura em intervalos de 20 K a cada medida. A temperatura da câmara externa sofreu a mesma variação de temperatura que a câmara interna, o procedimento foi feito repetidamente até chegarmos à temperatura de 300 K.

A figura 19 nos mostra o método de medida da fotoluminescência em função da temperatura.

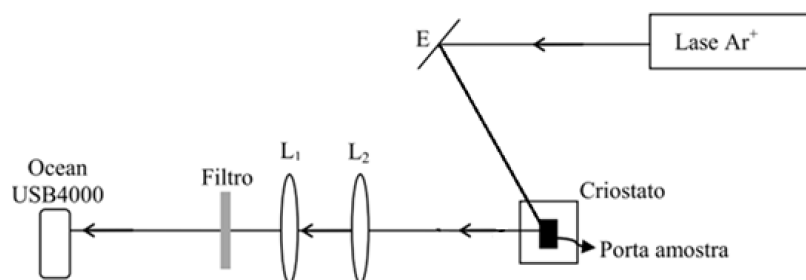


Figura 19: Montagem de um sistema utilizado para obter as medidas de fotoluminescência em função da temperatura. Onde L_1 e L_2 são lentes biconvexas e E é um espelho de alumínio. Esta figura foi extraída e modificada da referência [16].

O feixe de luz com comprimento de onda de 514 nm é direcionado por um espelho plano de alumínio (E) indo na direção da amostra excitando-a. No estado excitado a amostra luminesce emitindo luz em um comprimento de onda maior que o incidente. A luz emitida pela amostra passa por duas lentes biconvexas focalizando-se em um filtro de 475 nm que se encontra encostado na frente do monocromador.

4.6.3 Elipsometria de emissão

As medidas de elipsometria de emissão nos dão informações para calcular os parâmetros de Stokes, com estes definimos o estado de polarização da luz emitida pela amostra. O experimento teve como fonte de excitação o laser Ar^+ monocromático, com comprimento de onda em 514 nm e polarização linearmente horizontal.

A figura abaixo mostra o aparato experimental para a realização do experimento de elipsometria de emissão. Nela foram utilizados os mesmos materiais descritos no procedimento da fotoluminescência, além destes, foi utilizada uma placa quarto de onda acromática (C) e dois polarizadores linear horizontal (P). A placa quarto de onda foi girada em torno do eixo de propagação da luz (eixo horizontal do laboratório) de 40 em 40°, no intervalo de 0° a 320° totalizando os nove passos. Com as medidas de intensidades em cada ângulo podemos determinar os parâmetros A, B, C e D e consequentemente os parâmetros de Stokes. As medidas de elipsometria de emissão também foram feitas em função da temperatura com os mesmos intervalos e formas efetuadas nas medidas de fotoluminescência. Portanto foram realizadas as medidas de elipsometria de emissão de 50 a 300 K. As medidas para os filmes 00, 01, 03 e 05 foram realizadas com essa mesma descrição.

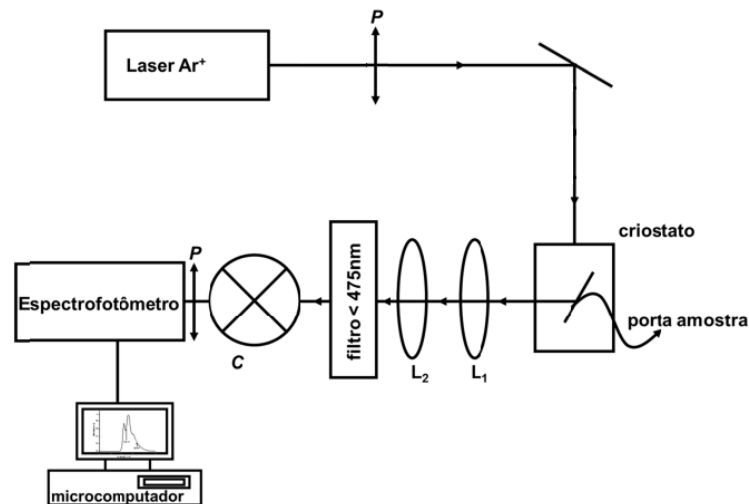


Figura 20: Aparato experimental para as medidas de elipsometria de emissão. Esta figura foi extraída e modificada da referência [52].

Capítulo V

Resultados e Discussões

Neste capítulo apresentaremos os resultados da caracterização óptica dos filmes *casting* P3HT e P3HT com TCNQ, através das medidas de absorção óptica, fotoluminescência (PL) em função da temperatura e da elipsometria de emissão.

5.1 Absorção óptica

A espectroscopia de absorção óptica na região do UV-visível é utilizada como uma importante técnica de caracterização de materiais π - conjugados [3]. Com essa técnica temos informações sobre os mecanismos de transições ópticas. Desta maneira, com estas medidas de absorção temos condições de inferir a respeito do grau de conjugação dos filmes.

Como já descrevemos anteriormente, uma cadeia polimérica conjugada é constituída de ligações simples e duplas alternadas entre os átomos de carbono. Essa alternância fornece aos polímeros, neste caso o P3HT, propriedades semicondutoras. A energia do *gap* está ligada justamente com o grau de conjugação. Segmentos que absorvem em pequenos comprimentos de onda tem um pequeno grau de conjugação. Como a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda, quanto maior o comprimento de onda absorvido, menor é o *gap* [33]. O grau de conjugação tem uma dependência linear com o inverso da energia de *gap*, então quanto maior o segmento, menor é a energia do *gap* [23, 34].

Através das medidas de absorção óptica, obtemos informações a respeito dos intervalos e bandas de absorção do P3HT, do TCNQ e do P3HT dopado com o TCNQ. Com isso temos informações indiretas da estrutura eletrônica do material, e observamos as alterações nas propriedades de absorção do P3HT com o acréscimo do TCNQ, como por exemplo, a alteração dos picos, a homogeneidade da banda e a forma de linha. Uma banda de absorção é homogênea quando há uma dispersão de diferentes tamanhos das cadeias poliméricas. Devido a essa dispersão vários segmentos absorvem no intervalo medido. Isto é visto no espectro de absorção como uma banda larga, nos mostrando que desde as menores ate as maiores cadeias do polímero, neste caso o P3HT estão absorvendo.

O espectro de absorção do TCNQ é apresentado na figura 21. A alteração no pico de absorção em 400 nm é devido ao acréscimo da concentração do TCNQ. Com o aumento da concentração há uma agregação do TCNQ devido a contribuição do solvente, isso foi refletido no espectro de absorção do TCNQ.

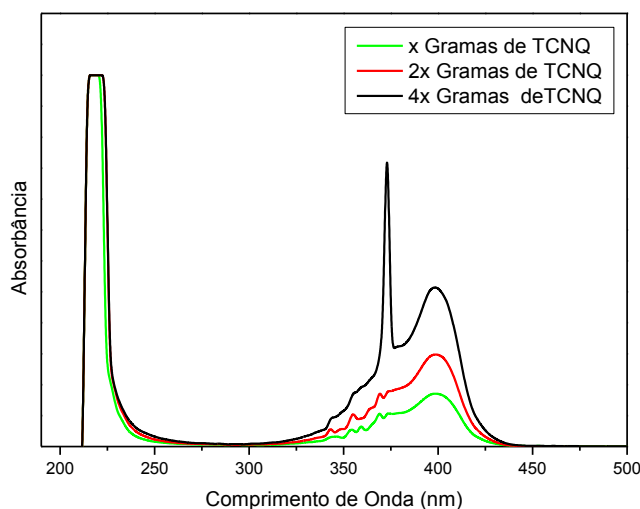


Figura 21: Espectro de absorção na região do visível do TCNQ em concentrações distintas.

Com o espectro mostrado na figura anterior vemos as regiões onde ocorre a absorção do TCNQ. Observamos duas bandas, uma para comprimentos de onda menores que 250 nm e outra mais larga entre 325 e 425 nm. Estas duas bandas correspondem a diferentes tipos de transição eletrônica [77]. As bandas de absorção abaixo de 250 nm são devido às transições eletrônicas entre os estados $\sigma-\sigma^*$ e a banda de absorção na região entre 325 e 425 nm ocorrem devido às transições eletrônicas de estados $\pi-\pi^*$. O TCNQ mais concentrado apresenta um pico mais intenso em torno de 375 nm, esse pico surge com o aumento da concentração do TCNQ no DCM, e se tornou bem relevante no espectro de absorção.

A figura 22 mostra o espectro de absorção dos filmes poliméricos dopados confeccionados pela técnica *casting*, como descrito no capítulo IV. O espectro de absorção foi normalizado no pico de absorção em torno de 500 nm. Comparando as curvas com e sem o dopante percebemos que o acréscimo do TCNQ no P3HT causa uma grande mudança entre 200 e 300 nm. Essa alteração na curva provavelmente é provocada pela influência do TCNQ, pois o mesmo apresenta uma absorção devido às transições $\sigma-\sigma^*$. Observamos também uma

banda larga no intervalo entre 400 e 700 nm; este intervalo corresponde às transições eletrônicas π - π^* . Com isso vemos que o P3HT é um bom absorvedor na região do espectro visível, o que o deixa bem interessante para aplicações em termos de dispositivos optoeletrônicos como, por exemplo, as células solares.

Quando olhamos o vale entre 300 e 400 nm percebemos uma pequena diferença na curva do filme 00 em relação aos demais. Essa diferença deve estar relacionada com a absorção do TCNQ, pois o mesmo tem um pico de absorção neste intervalo. Porém os espectros de absorção são semelhantes para os três casos. Todos tiveram um máximo em torno do mesmo comprimento de onda, tendo praticamente a mesma largura de banda, assim como a forma de linha e intensidade do espectro, indicando uma distribuição homogênea das cadeias do P3HT no plano do filme.

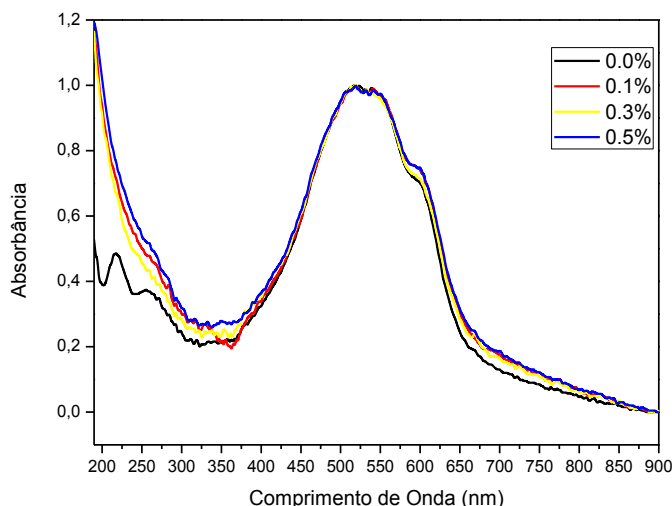


Figura 22: Espectro de absorção dos filmes de P3HT e P3HT dopado com TCNQ em diferentes concentrações.

5.2 Fotoluminescência em função da temperatura

A fotoluminescência (PL) é uma técnica de caracterização muito importante, pois ela revela informações sobre o espectro da luz emitida e a forma da linha espectral do P3HT [15]. O estudo dela em função da temperatura nos mostra como os espectros são alterados com o aumento da temperatura. Nas medidas de absorção óptica, as transições eletrônicas ocorrem em todos os segmentos conjugados, possuindo uma distribuição de lacunas de energia, como podemos ver na grande largura de linha dos espectros medidos. No caso dos processos de

emissão, as transições eletrônicas ocorrem apenas nos segmentos de maior conjugação, ou menor *gap* [77]. A fotoluminescência é um processo seletivo em que apenas as cadeias maiores participam dele e por esse motivo o espectro da fotoluminescência da origem a bandas espectrais mais estreitas e bem definidas.

Nos espectros de emissão observamos a ocorrência de um pico em torno de 590 nm que, posteriormente, constatamos ser devido à emissão do filtro. Este foi utilizado para remover a radiação proveniente da fonte de excitação da medida de fotoluminescência. Essa emissão se tornou relevante devido à baixa intensidade do material. O pico de emissão foi removido por deconvolução com cinco gaussianas. Ao fazer a deconvolução obtivemos o resultado como mostrado na figura 23, no qual a curva de emissão do filtro foi removida.

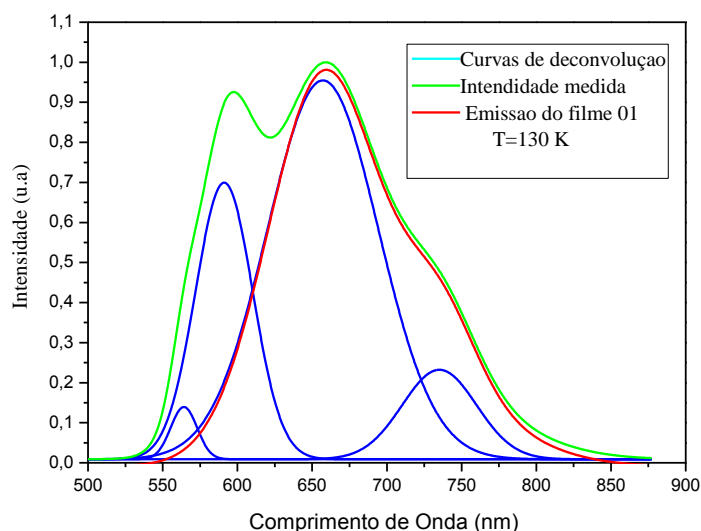


Figura 23: Ajuste gaussiano realizado para a subtração da emissão do filtro.

A realização das medidas de PLxT foi executada conforme exemplificado na figura 19 e os resultados são mostrados nos gráficos da figura 24. Todas as amostras foram excitadas utilizando o laser de Ar^+ monocromático com comprimento de onda em 514 nm. Os filmes de P3HT e P3HT dopados com TCNQ foram submetidos a temperaturas entre 50 e 300 K, com um intervalo de 20 K entre elas.

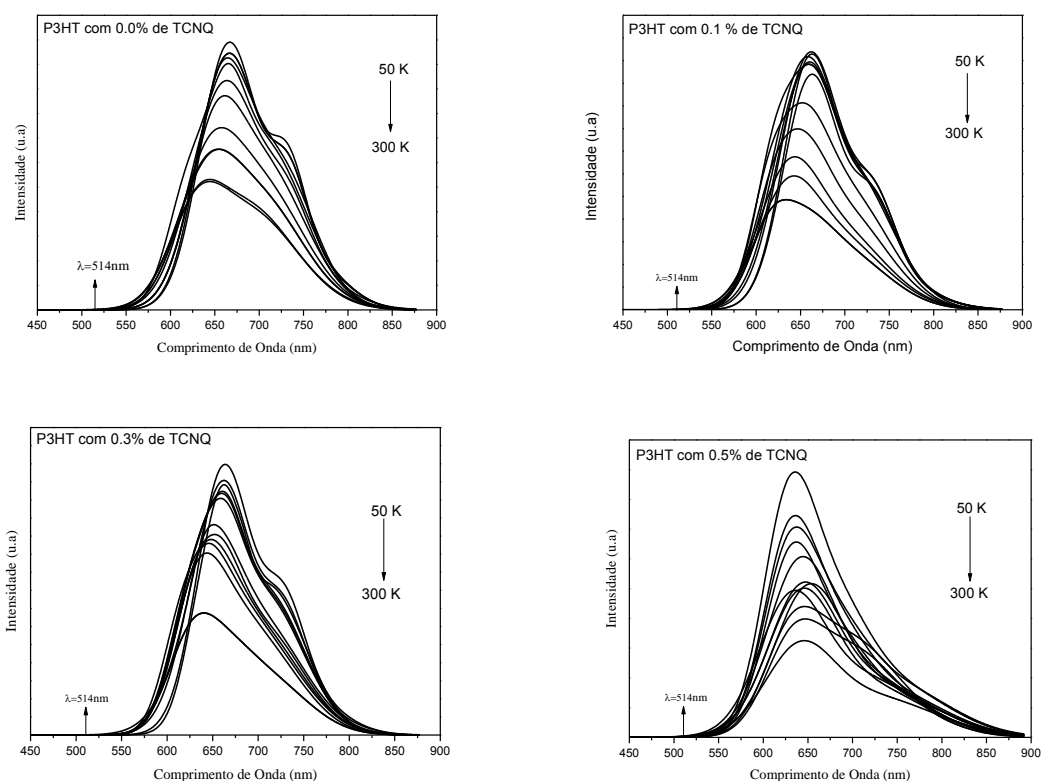


Figura 24: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura dos filmes de P3HT e P3HT com TCNQ.

Na figura 24 temos os espectros de PLxT dos filmes 00, 01, 03, e 05. Observamos que os filmes possuem a mesma forma de linha, tendo um pico em torno de 660 nm devido às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$. A região de emissão ocorre entre 600 e 800 nm. Nesse espectro vemos também como ocorre à alteração com a dopagem. No filme 05 é clara a inibição do pico em torno de 730nm. O espectro apresenta dois picos de emissão salientes, o primeiro em 660 nm e o segundo em 730 nm. Esses dois picos representam as transições eletrônicas, em que o primeiro pico representa a transição de zero fônon e o segundo representa uma transição de primeira replica de fônon, devido ao acoplamento entre os modos vibracionais e o nível eletrônico. Essas transições também são chamadas de transições I e II. No qual a transição I ocorre entre LUMO e HOMO, e a transição II ocorre no estado vibracional chamado de HOMO +1. Essas transições são representadas na figura 25.

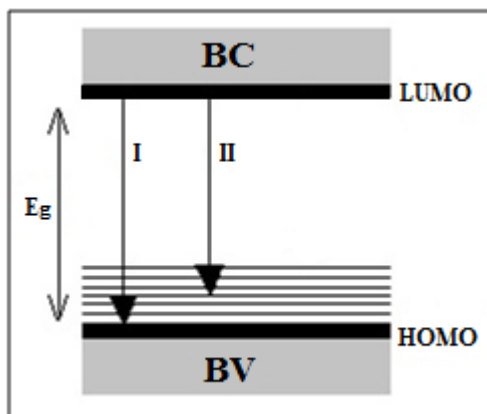


Figura 25: Representação das transições eletrônicas, junto com os modos vibracionais.

Nos espectros acima vemos a dependência da fotoluminescência com a temperatura (50 a 300 K) dos filmes de P3HT e P3HT com TCNQ. Eles nos mostram a variação da linha espectral relacionada à progressão vibracional. Os espectros mais definidos são as curvas de emissão na temperatura de 50 K. A definição é perdida com o aumento da temperatura, tendo uma perda de energia para os modos vibracionais, que são ativados com o aumento da temperatura. Estudando os espectros de emissão vemos que há um deslocamento em relação ao espectro de absorção. Esse deslocamento é chamado deslocamento Stokes, que foi descrito na teoria e está relacionado às perdas de energia por transições não radiativas [40]. O deslocamento Stokes é observado pela distância entre os picos de absorção e emissão, como mostrado na figura 26, para o espectro do filme 00 na temperatura ambiente.

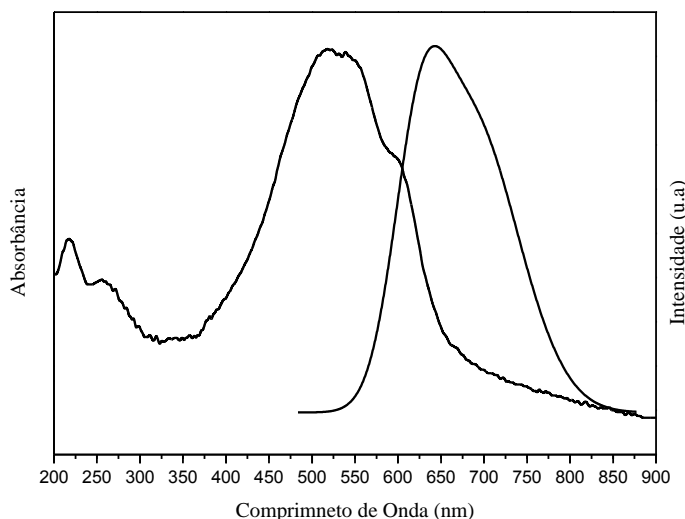


Figura 26: Comparação entre os espectros de absorção e PL do filme P3HT.

Nos resultados de emissão com o aumento da temperatura, há uma diminuição na intensidade, e um deslocamento do espectro para maiores energias. O deslocamento para menores comprimento de onda é chamado de *blue shift*. Ele é um efeito devido ao deslocamento da distribuição de segmentos conjugados para menores graus de conjugação, que ocorre devido ao aumento da desordem térmica. Essa desordem provoca distorções, como dobras e rotações, que quebram os segmentos conjugados. A quebra da conjugação aumenta o *gap*, resultando na emissão em energias maiores. Com o aumento da temperatura, ficam significativas as formas de emissão não radiativa. A figura 27 mostra a dependência da intensidade integrada normalizada com a temperatura para as quatro concentrações diferentes. Nessa figura vemos que a intensidade integrada na temperatura ambiente representa cerca de 57 % para o filme 00, 46 % para o filme 01, 51 % para o filme 03 e cerca de 59 % para o filme 05 em relação a temperatura de 50 K. Vemos alguns pontos em que a intensidade integrada normalizada é maior do que em outros pontos com uma temperatura inferior, isso é devido ao *blue shift* que ativa a parte vibracional deslocando o espectro para menores comprimentos de onda.

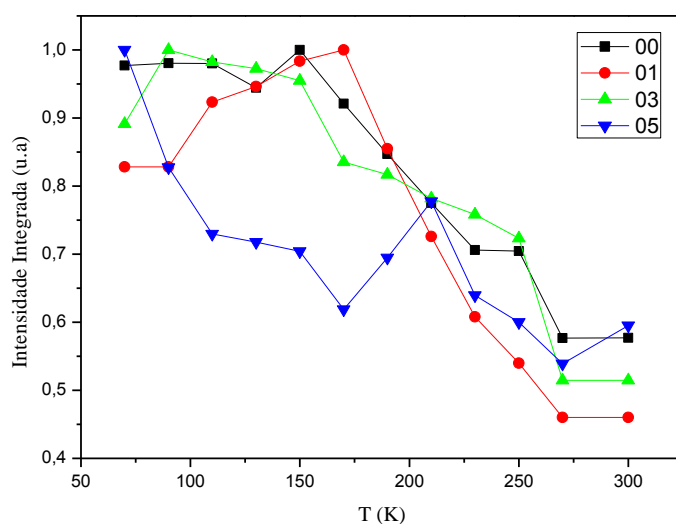


Figura 27: Intensidade Integrada em função da temperatura para os filmes 00, 01,03 e 05.

Para visualizarmos o alargamento da banda, calculamos a largura a meia altura (W) de algumas curvas na figura 24 em função da temperatura. A tabela 2 mostra esses valores para as quatro concentrações.

Tabela 2: Valores da largura a meia altura em função da temperatura.

Filme 00		Filme 01		Filme 03		Filme 05	
Temp.(K)	W (nm)	Temp.(K)	W (nm)	Temp.(K)	W (nm)	Temp.(K)	W (nm)
70	109,19	70	111,26	70	106,64	70	122,89
110	122,72	110	112,83	110	120,48	110	119,85
150	134,52	150	117,41	150	117,88	150	109,53
190	121,69	190	128,82	190	109,79	190	127,8
250	135,17	250	126,74	250	125,06	250	114,56
300	140,24	300	134,31	300	126,55	300	149,32

Olhando para a tabela percebemos o alargamento da emissão com o aumento da temperatura mostrando novamente a perda de energia para modos vibracionais. O alargamento da banda também explica os pontos em que a intensidade integrada, discutida anteriormente, é maior em temperaturas mais altas.

5.3 Elipsometria de Emissão

A elipsometria de emissão nos fornece informações interessantes sobre estado de polarização da luz, como descrito anteriormente. Essa técnica trabalha com vetores de Stokes, que são quantidades reais escritas em termos das intensidades das componentes de polarização da luz. Através destes parâmetros, conseguimos inferir a descrição completa do estado de polarização da luz emergente dos filmes de P3HT e P3HT dopados com TCNQ nas concentrações de 00, 01, 03 e 05. Cada um dos termos representa uma característica física, sendo S_0 é a intensidade total da luz, S_1 a quantidade de luz polarizada linearmente horizontal ou vertical, S_2 a luz polarizada linearmente à $+45^\circ$ ou -45° e S_3 é a parcela de luz circularmente polarizada à direita ou à esquerda.

Todos os filmes tiveram a mesma técnica de deposição como foi descrito no procedimento experimental, as medidas foram realizadas de 50 a 300 K com excitação no comprimento de onda de 514 nm. O ponto escolhido para o cálculo dos parâmetros de Stokes foi em 660,84 nm, pois neste ponto encontram-se os picos mais intensos de emissão para a maioria dos casos, com uma pequena variação em torno dele. Essa variação é devido a alterações na dopagem e as diferentes temperaturas, pois com o aumento da temperatura há uma perda de energia para a intensidade vibracional e ocorre o *blue shift* como foi descrito

nos resultados da PLxT. Os parâmetros foram calculados a partir dos valores das intensidades como descrito nos conceitos teóricos.

Os filmes dopados limitam a transferência de energia ou a difusão dos portadores de cargas, e é possível correlacionar o grau de polarização com o grau de dopagem [16]. Dessa forma analisaremos a mudança nos parâmetros de Stokes, a polarização e a anisotropia para os filmes em suas distintas concentrações, em função da temperatura.

Todos os gráficos em que apresentamos os parâmetros de Stokes S_1 , S_2 e S_3 foram normalizados em função de S_0 , para melhor visualização destes parâmetros. O gráfico dos parâmetros de Stokes para o filme 00 é mostrado na figura 28. Neste primeiro filme verificamos que os parâmetros apresentaram intensidades baixas nos três casos de polarização, tais intensidades foram comparadas com S_0 , a intensidade total. Isso já era esperado, pois a luz emitida por filmes depositados via *casting* é pouco polarizada. É observada a predominância do parâmetro S_1 , que é associado à polarização linear horizontal e vertical com contribuição pouco significativas da polarização inclinada $\pm 45^\circ$ e da polarização circular. O valor de S_1 é positivo, isso nos mostra que a luz emitida por esse filme tem como preferência a direção linear e horizontal, mantendo a polarização da luz incidente.

Uma cadeia polimérica contém momentos de dipolo. Com a excitação da luz linearmente polarizada os momentos de dipolo paralelos a excitação são preferencialmente excitados [16]. Dessa forma auxilia o processo de transferência de energia e/ou difusão de éxcitons entre as cadeias poliméricas. Isso explica a predominância da polarização linear.

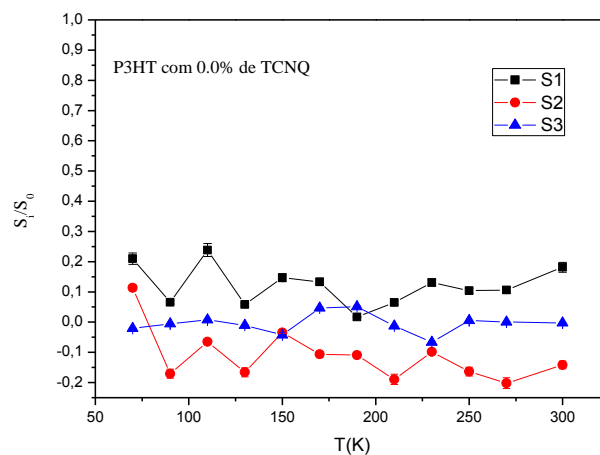


Figura 28: Parâmetros de Stokes para o filme 00 em função da temperatura.

O filme 01 não teve praticamente nenhuma preferência em relação aos estados de polarização, já que os três estados de polarização foram praticamente nulos. É de se esperar que filmes crescidos com a técnica *casting* não apresentem um ordenamento molecular preferencial, o que também é corroborado na polarização. Como já foi falado anteriormente, o P3HT e o TCNQ não se ligam quimicamente, mas ficam misturados e dessa forma, como só ocorre interação física, podemos inferir que ocorre a queda dos parâmetros de Stokes devido a essa interação. Os parâmetros de Stokes para o filme 01 são mostrados na figura seguinte.

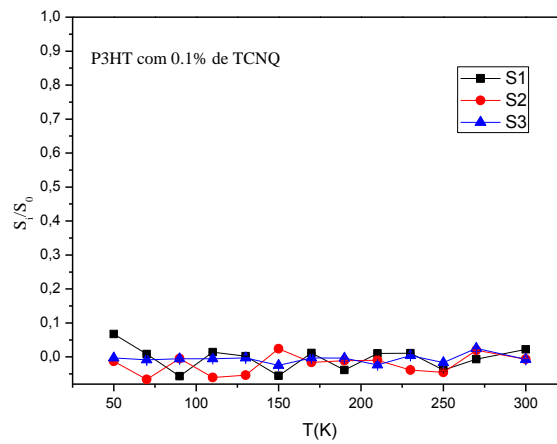


Figura 29: Parâmetros de Stokes para o filme 01 em função da temperatura.

Analisando o comportamento do filme 03 em comparação com o filme 01, vemos que ele apresentou intensidades mais relevantes. Assim como o filme 00, ele teve preferência a polarização linear horizontal ($S_1 > 0$). O valor de S_1 ao longo da temperatura apresentou baixas intensidades em relação ao S_0 , assim como os outros dois parâmetros que tiveram as intensidades muito próximas de S_1 . O parâmetro S_2 apresentou intensidades negativas mostrando uma luz linearmente polarizada a -45° , e o S_3 teve o seus valores próximos à zero, o que nos mostra que praticamente não possui luz emitida com polarização circular. O filme 03 teve parâmetros de Stokes maiores e mais intensos em relação ao 01, o que provavelmente ocorre devido a alteração no valor da dopagem que triplicou em comparação com o filme anterior. Isso nos mostra que com o aumento do TCNQ aumenta também a interação física entre eles. A dependência dos parâmetros com a temperatura é vista na figura abaixo:

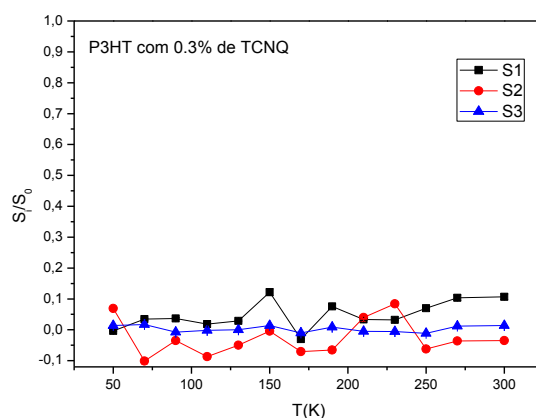


Figura 30: Parâmetros de Stokes para o filme 03 em função da temperatura.

O filme 05 também intensidades de emissão muito baixas em relação à intensidade total, como é mostrado na figura seguinte, para os três parâmetros e teve como predominante a polarização linear $\pm 45^\circ$. Com uma predominância na polarização linear $+45^\circ$ mostrando que a luz emitida está rodada em relação ao laboratório, com grandes variações de acordo com o aumento da temperatura. Verifica-se também que o parâmetro S_1 é significativo com um módulo da ordem de 15%, mostrando uma preferência parcial na polarização linear. Neste caso a maioria dos pontos possuíram valores negativos, mostrando uma polarização linearmente vertical. Por último, o parâmetro S_3 , associado a polarização circular foi inibido, quase nulo mostrando que a luz tem uma direção preferencial. Vimos novamente que a alteração na dopagem do P3HT teve influencias nos estados de polarização, pois o mesmo teve os estados de polarização alterados com o acréscimo do dopante. O valor de TCNQ em relação à amostra 03 foi quase o dobro, isso nos faz inferir novamente que a interação física entre eles aumentou devido ao acréscimo do dopante.

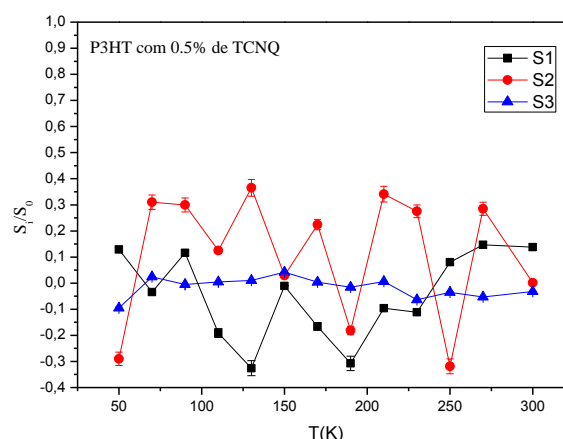


Figura 31: Parâmetros de Stokes para o filme 05 em função da temperatura.

Depois de estudarmos os parâmetros de Stokes para os quatro filmes distintos em função da temperatura, podemos analisar o grau de polarização e a anisotropia. Com o grau de polarização vemos a quantidade de luz totalmente polarizada, a polarização é calculada pela equação (3.29) sendo limitada entre zero e um. A anisotropia nos fornece informações a respeito do ordenamento molecular dos filmes, isso é mostrado a partir do valor do fator de anisotropia r . A figura abaixo apresenta os resultados da polarização escritos em forma de porcentagem:

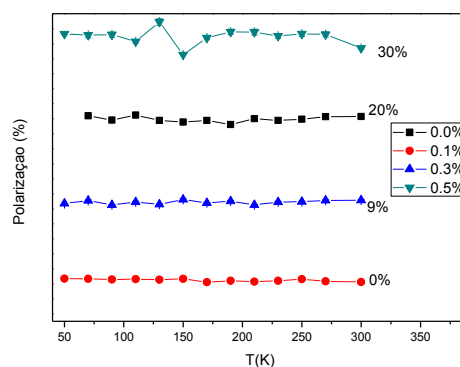


Figura 32: Polarização dos filmes 00, 01, 03 e 05 em função da temperatura.

Para todos os filmes verificamos que a luz é pouco polarizada, isto ocorre porque os filmes foram feitos via *casting* e esse método não tende a gerar um ordenamento molecular preferencial, levando a uma polarização baixa. Com a técnica de deposição *casting* não temos um controle na organização molecular e na espessura do filme. Sendo assim dificilmente teremos um filme via *casting* com uma polarização muito alta, pois a mesma vai

depende da direção de depósito do filme, visto que filme via *casting* não tem uma alta organização molecular e da forma de como ele é colocado no criostato. Podemos inferir que o grau de polarização resultante possa ser resultante da configuração HT-HT do P3HT. Esta orientação está relacionada com as cadeias, e pode ter repercutido nos estados de polarização da luz resultando no grau de polarização.

O filme 00 manteve uma polarização em torno de 20%, quase constante em relação à temperatura. Como ele teve predominância à polarização linear, era de se esperar que ele tivesse uma direção preferencial refletindo na polarização. O filme 01 não teve polarização, como descrito anteriormente o filme apresentou todos os parâmetros de Stokes bem próximos de zero para todas as temperaturas, em relação à S_0 . Isso mostra que ele não tem uma direção preferencial de emissão. Em relação ao filme 03 a predominância da polarização linear -45° em relação à polarização linear horizontal nos mostra que esse filme não tem uma direção preferencial, tendo como resultado um pequeno grau de polarização, em torno de 9%. O filme 05 foi o que obteve melhores resultados em relação ao grau de polarização, próximo a 30%. Neste caso os parâmetros de Stokes sofreram grandes alterações com a temperatura, mas apresentaram valores mais significativos em relação aos anteriores e isso se refletiu em uma polarização maior.

A anisotropia nos fornece informações a respeito do ordenamento molecular, e a analisamos de acordo com o fator de anisotropia r . O valor de r varia entre zero e um, todos os filmes tiveram um fator de anisotropia nulo, que significa que são filmes sem uma direção preferencial, ou seja, filmes sem ordenamento molecular. A anisotropia nula condiz com os pequenos valores de polarização, pois um filme anisotrópico tem um alto ordenamento molecular e assim tem direção preferencial e dessa forma um alto valor de polarização, diferente dos filmes confeccionados neste trabalho. A variação de anisotropia com a temperatura é mostrada na figura abaixo.

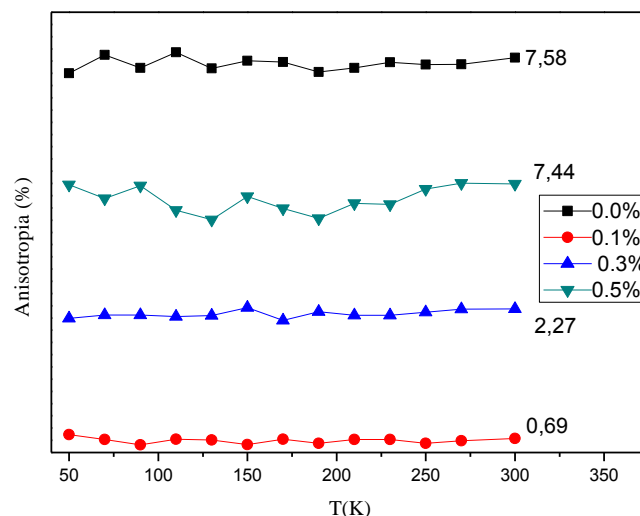


Figura 33: Fator de anisotropia dos filmes 00,01,03 e 05 em função da temperatura.

Os pontos da figura 33 foram calculados pela equação (3.33), com eles vemos que para todas as temperaturas medidas os filmes não apresentaram uma direção preferencial. Essa direção é vista estudando os valores no gráfico de anisotropia. O filme 00 foi que o obteve maior anisotropia, em torno de 7,44 %. Essa anisotropia é de acordo com o parâmetros de Stokes S_1 , visto que o filme 00 obteve maior preferência na polarização linear, mesmo sendo bem baixa. Em todos os filmes estudados, vimos que eles não possuem um ordenamento molecular preferencial, condizente com as pequenas intensidades polarizadas emitidas. Os filmes *casting*, não possuem uma direção preferencial assim como um pequeno grau de polarização, como já descrito anteriormente.

Capítulo VI

Conclusões

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades ópticas dos filmes *casting* de P3HT e P3HT com TCNQ. Foram utilizadas as técnicas de caracterização óptica de absorção, fotoluminescência e elipsometria de emissão, estas duas últimas no intervalo de 50 a 300 K. Nos resultados de absorção concluímos que o TCNQ diluído em DCM altera suas propriedades de absorção com o aumento da sua concentração, apresentando transições eletrônicas no intervalo de transições $\sigma-\sigma^*$ e $\pi-\pi^*$. Os filmes de P3HT tiveram pequenas alterações com a adição do TCNQ, sendo mais significativa abaixo de 250 nm, onde o TCNQ apresenta um grande pico de absorção. Concluímos que todos os filmes apresentaram uma banda larga e homogênea, com forma de linha e intensidade semelhantes.

Os resultados da fotoluminescência em função da temperatura mostraram que o intervalo de emissão dos filmes é de 600 a 800 nm, com picos mais intensos em torno de 660 e 730 nm, correspondentes às emissões de zero fônon e a primeira réplica de fônon. Os quatro filmes tiveram um *blue shift* com o aumento da temperatura causado devido a quebra de conjugação, resultando em menor quantidade de segmentos longos conjugados, cuja consequência é a emissão em energias maiores. Todos os filmes tiveram uma queda na intensidade integrada com o aumento da temperatura em torno de 50%, devido a ativação de modos vibracionais, que diminuem a probabilidade de transições radiativas.

Através da técnica de elipsometria de emissão foi possível determinar o estado de polarização da luz emitida pelos filmes poliméricos em função da temperatura. Os estados de polarização foram encontrados de acordo com os parâmetros de Stokes para os filmes 00, 01, 03 e 05. Com os resultados concluímos que há alterações na polarização de acordo com a dopagem do TCNQ. Inicialmente o TCNQ inibe a polarização do P3HT, mas há uma mudança de comportamento, como podemos ver nas medidas do filme 05.

Os filmes *casting* apresentaram um pequeno ordenamento molecular, como era esperado de acordo com a literatura. Esse ordenamento foi refletido nos pequenos graus de polarização para todos os filmes. O maior grau de polarização de polarização foi em torno de

30% e isso também refletiu na anisotropia molecular, comprovando que os filmes não possuem uma direção preferencial.

Como projeto futuro, podemos investigar o desenvolvimento do filme P3HT com TCNQ para uma célula fotovoltaica, com a finalidade de desenvolvermos um dispositivo. Com ele poderíamos medir as propriedades eletroluminescentes em função da concentração. Poderíamos realizar também as medidas de corrente versus tensão, em função da concentração de dopante. Para entendimento dos processos entre o P3HT e TCNQ é interessante fazer simulações em química quântica. Também é interessante observar a excitação seletiva através da técnica de fotoluminescência de excitação (PLE).

Referências Bibliográficas

1. Müller, A., et al., *Silicon for photovoltaic applications*. Materials Science and Engineering: B, 2006. **134**(2): p. 257-262.
2. Duarte, D.A.P., *Otimização de células solares orgânicas do tipo P3HT*. 2013.
3. Nogueira, S.L., *Síntese e caracterização de sistemas orgânicos semicondutores baseados em tiofeno-fenileno para aplicação em células fotovoltaicas*. 2012.
4. de Vasconcelos, C.K. and R.F. Bianchi, *Polímeros luminescentes como sensores de radiação não ionizante: aplicação em fototerapia neonatal*. Polímeros Ciência e Tecnologia, 2007. **17**(4): p. 325.
5. Santos, W.L.P.d., et al., *Química e sociedade*. São Paulo: Nova Geração, 2005.
6. Salaneck, W.R., I. Lundström, and B.G. Rånby, *Conjugated polymers and related materials: the interconnection of chemical and electronic structure: proceedings of the Eighty-first Nobel Symposium*. Vol. 81. 1993: Oxford University Press, USA.
7. Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
8. Wyman, G.M., *The Cis-Trans Isomerization of Conjugated compounds*. Chemical Reviews, 1955. **55**(4): p. 625-657.
9. Kennedy, T. and E.H. Lieb, *Proof of the Peierls instability in one dimension*. Physical Review Letters, 1987. **59**(12): p. 1309-1312.
10. Su, W.P., J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger, *Solitons in Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1979. **42**(25): p. 1698-1701.
11. Marletta, A. and A.A.d.S.Z. Raigna, *Desenvolvimento de uma célula solar baseada em semicondutores orgânicos*. Horizonte Científico, 2012. **6**(1).
12. MARLETTA, A., *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. São Carlos. 2001, Tese (Doutorado em Física)– Universidade de São Paulo.
13. Montali, A., et al., *Polarizing energy transfer in photoluminescent materials for display applications*. Nature, 1998. **392**(6673): p. 261-264.
14. Grell, M. and D.D. Bradley, *Polarized luminescence from oriented molecular materials*. Advanced Materials, 1999. **11**(11): p. 895-905.

15. Alliprandini Filho, P., *Efeitos de ordenamento na polarização da luz emitida por filmes de polímeros semicondutores*. 2007.
16. Therézio, E.M., et al., *Emission ellipsometry as a tool for optimizing the electrosynthesis of conjugated polymers thin films*. Thin Solid Films, 2013. **527**: p. 255-260.
17. Hage Jr, E., *Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros*. Polímeros, 1998. **8**(2): p. 6-9.
18. MANO, E.B. and L.C. MENDES, *Introdução a polímeros*. 2ª. 2004, Ed.
19. Junior, S.V.C., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2006: Artliber.
20. Akcelrud, L., *Fundamentos da ciência dos polímeros*. 2007: Editora Manole Ltda.
21. Borges, C.A.M., *Processos radiativos e não-radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*. 2001.
22. Faez, R., et al., *Polímeros condutores*. Química Nova na Escola, 2000. **11**(1): p. 13-18.
23. PIOVESAN, É., *Propriedades ópticas e morfológicas de filmes automontados de PPV+ DBS*. 2005, Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia.
24. Masuda, K., et al., *Hybrid solar cells of layer-by-layer thin films with a polymer/fullerene bulk heterojunction*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(6): p. 762-767.
25. Shirakawa, H., et al., *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): p. 578-580.
26. Rocha-Filho, R., *Nobel 2000. Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações*. Química Nova na escola, 2000. **12**: p. 11-14.
27. Bassalo, J.M.F., *A Crônica da Física do Estado Sólido: II. Teoria dos Metais* f.*
28. Ashcroft, N. and N. Mermin, *Física do Estado Sólido*. Sao Paulo: Cengage Learning, 2011.
29. Rezende, S.M., *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2014: Editora Livraria da Física.
30. Kittel, C., *Introdução à física do estado sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 2006.
31. Oliveira, I.S. and V.L. de Jesus, *Introdução à física do estado sólido*. 2005: Editora Livraria da Física.

32. de Oliveira, Ó.A. and J.D.A.G. Fernandes, *Ligação metálica e a teoria das bandas*.
33. Neamen, D.A., *Semiconductor Device Physics: Basic Principles*. 2002, Tata McGraw Hill.
34. Bianchi, R.F., *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002, Universidade de São Paulo.
35. Muniz, C.R., *Propriedades eletrônicas e sólitons em cadeias duplas de poliacetileno*. 2008.
36. GOMES, L.C., *Instabilidades estruturais e eletrônicas em nanofios de silício com metais encapsulados*, in *Departamento de Física*. 2010, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte. p. 71.
37. BASÍLIO, F.C., *ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS POLÍMEROS EMISSORES DE LUZ*. 2011.
38. Silva, S.d.F.C.d., *Aplicação de novos materiais em transistores de efeito de campo ferroelétricos*. 2012.
39. Lax, M., *The Franck-Condon Principle and Its Application to Crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1952. **20**(11): p. 1752-1760.
40. BALL, D.W., *Físico-Química–Vol. 2*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.
41. Born, M., *Born-Oppenheimer Approximation*. Quantum, 1927. **2**(2014/12): p. 4.
42. Atkins, P. and J. de Paula, *Físico-Química, vol. 2*. GEN, Rio de Janeiro ed. L.T.e.C. Editora. 2012, Rio de Janeiro. 488.
43. Simas, E.R., *Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado de quinolina*. 2005.
44. Köuppel, H., W. Domcke, and L. Cederbaum, *Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation*. Advances in Chemical Physics, Volume 57, 1984: p. 59-246.
45. Mendonça, P.B., *Estudo da Influência de Modos Vibracionais Localizados nas Propriedades de Transporte de Cargas em Sistemas de Escala Nanométrica*. 2014, Universidade de São Paulo.
46. Silva, V.F., *Estudos das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas da adsorção de Au em siliceno com defeitos estruturais*, in *Instituto de Física*. 2015, Universidade Federal de Uberlândia.: Uberlândia.
47. Parac, M. and S. Grimme, *A TDDFT study of the lowest excitation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Chemical physics, 2003. **292**(1): p. 11-21.

48. Valeur, B. and M.N. Berberan-Santos, *Molecular fluorescence: principles and applications*. 2012: John Wiley & Sons.
49. Greiner, W. and J. Dreitlein, *Quantum Mechanics: An Introduction*. American Journal of Physics, 1990. **58**(12): p. 1217-1218.
50. da Silva, M.A.T., et al., *Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV preparados por "spin-coating" em diferentes velocidades de rotação*. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 2008. **29**(1): p. 15-38.
51. Förster, T., *10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation*. Discussions of the Faraday Society, 1959. **27**: p. 7-17.
52. Alliprandini Filho, P., *Aplicação da técnica de elipsometria de emissão para caracterização de materiais luminescentes*. 2012.
53. Sariciftci, S.N., M. Koppe, and H. Neugebauer, *Light Emitting Diodes (LED's) based on Rare Earth Emitters*.
54. Birks, J.B., *Photophysics of aromatic molecules*. Wiley monographs in chemical physics. 1970, London, New York,: Wiley-Interscience. xiii, 704 p.
55. Menezes, D.B., *Estudo das propriedades estruturais e fotofísicas de blendas poliméricas base grupos metacrilato/fluoreno*. 2013.
56. Chang, R., *Físico-Química-: Para as Ciências Químicas e Biológicas*. Vol. 1. 2009: McGraw Hill Brasil.
57. PADILHA, A., *Materiais de Engenharia: Microestruturas e Materiais*. Hemus, 1997.
58. de Oliveira, H.P., et al., *Dispositivos poliméricos eletroluminescentes*. Química nova, 2006. **29**(2): p. 277.
59. Rodrigues, C.E.D., *Avaliação Metrológica da Resposta de Sinais de Fluorescência para Medições de Pigmentos em Água*, in *Metrologia para Qualidade e Inovação da PUC-Rio*. 2007, Pontifica Universidade Católica do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
60. Therezio, 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.
61. Goldstein, D., *Polarized Light Second Edition, Revised and Expanded*. OPTICAL ENGINEERING-NEW YORK-MARCEL DEKKER INCORPORATED-, 2003. **83**.
62. Huygens, C. and M. Blay, *Traité de la lumière*. Vol. 13. 1920: Gauthier-Villars Paris.
63. PEREIRA, G.G.D., *ESTUDO DAS MESOFASES LÍQUIDO-CRISTALINAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO*. 2013.

64. Joseph, R.L. and R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. 1999, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
65. Butkov, E. and J.B.P.F. de Carvalho, *Física matemática*. 1988: Livros Técnicos e Científicos.
66. Shrotriya, V., et al., *Absorption spectra modification in poly (3-hexylthiophene): methanofullerene blend thin films*. Chemical Physics Letters, 2005. **411**(1): p. 138-143.
67. Oliveira, E.F.d., *Estrutura eletrônica de derivados de Poli (3-Hexiltiofeno) para aplicações em camadas ativas de células solares orgânicas*. 2013.
68. V. Shrotriya, J.O., R.Tseng, *Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films*. Chemical Physics Letters, 2005. **411**: p. 138–143.
69. Torrance, J.B., *The difference between metallic and insulating salts of tetracyanoquinodimethone (TCNQ): how to design an organic metal*. Accounts of chemical research, 1979. **12**(3): p. 79-86.
70. Liao, H.-H., et al., *Dynamics and reversibility of oxygen doping and de-doping for conjugated polymer*. Journal of applied physics, 2008. **103**(10): p. 104506.
71. Qin, X., 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane microsheets for hydrogen peroxide reduction. Russian Journal of Electrochemistry, 2013: p. 1097-1100.
72. DONALD S.ACKER, W.R.H., *Substituted Quinodimethans. I. Preparation and Chemistry of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane* 1962 **84**
73. Ludwigs, S., *P3HT Revisited – From Molecular Scale to Solar Cell Devices*. 2014. **1**: p. 232.
74. Hsin-Fei, M., *Polymer Electronics*. 2013: p. 286.
75. Kern, W., *Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide*. Semiconductor International, 1984. **7**(4): p. 94-99.
76. Silva, V.A., *Estudo das propriedades ópticas de filmes poliméricos de Poli (3-hexiltiofeno) altamente regiorregulares dopados com Tetracyanoquinodimetano*. 2015, in *Instituto de Física* 2015, Universidade Federal de Uberlândia-UFU.
77. Yu, J., et al., *Experimental and theoretical studies of absorption and photoluminescence excitation spectra of poly (p-phenylene vinylene)*. Synthetic metals, 1995. **74**(1): p. 7-13.