



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FLAVIO FRANCHELLO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DOS
PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM BLENDA POLIMÉRICAS
DE PFO-DMP:P3HT**

Londrina
2014

FLAVIO FRANCHELLO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DOS
PROCESSOS FOTOFÍSICOS EM BLENDA POLIMÉRICAS
DE PFO-DMP:P3HT**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Leonil Duarte

Londrina
2014

**Catlogação elaborada pela divisão de processos técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

F816e Franchello, Flavio.

Estudo das propriedades ópticas e dos processos fotofísicos em blendas poliméricas de PFO-DMP : P3HT / Flavio Franchello. – Londrina, 2014.
103 f. : il.

Orientador: José Leonil Duarte.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada – Teses. 2. Polímeros – Propriedades óticas – Teses. 3. Fotoluminescência – Teses. 4. Semicondutores – Propriedades óticas – Teses. 5. Blendas poliméricas – Teses. 6. Energia – Transferência – Teses. I. Duarte, José Leonil. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.2

FLAVIO FRANCHELLO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E DOS PROCESSOS
FOTOFÍSICOS EM BLENDA POLIMÉRICAS DE PFO-DMP:P3HT**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Leonil Duarte
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Edson Laureto
UEL – Londrina - PR

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
UTFPR – Londrina - PR

Prof. Dr. Luiz Alberto Cury
UFMG – Belo Horizonte - MG

Prof. Dr. Neri Alves
UNESP – Presidente Prudente - SP

Londrina, 4 de abril de 2014.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. José Leonil Duarte, pela orientação, amizade, incentivo e principalmente paciência durante a realização deste trabalho.

Aos Profs. Edson Laureto e Ivan F. L. Dias por terem contribuído na minha formação como pesquisador.

Aos colegas do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica e do departamento de Física da UEL.

Aos meus colegas de turma e de sala, do mestrado e doutorado.

À Prof.^a Tereza D. Z. Atvars e ao Prof. Fernando J. Qites, pela realização das medidas de tempo de vida de fluorescência e de microscopia de fluorescência confocal.

Ao Laboratório de espectroscopia multiusuários PROPPG-UEL.

À CAPES e ao Departamento de Física – UEL, pelo apoio financeiro.

“Being in a minority, even in a minority of one, did not make you mad. There was truth and there was untruth, and if you clung to the truth even against the whole world, you were not mad.”

“Sanity is not statistical.”

George Orwell, *1984*

FRANCHELLO, Flavio. **Estudo das propriedades ópticas e dos processos fotofísicos em blendas poliméricas de PFO-DMP:P3HT**. 2014. 103p. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

As propriedades ópticas e morfológicas e os processos fotofísicos em blendas de PFO-DMP:P3HT, com diferentes concentrações de P3HT (5, 10 e 20%), foram investigadas utilizando as seguintes técnicas experimentais: absorção UV-Vis, fotoluminescência, elipsometria de emissão, medida de tempo de vida de fluorescência e microscopia confocal de fluorescência. No espectro de fotoluminescência das blendas, quando as moléculas doadoras são excitadas, foi observada a emissão do PFO-DMP (doador) e do P3HT (aceitador), e também uma banda com energia intermediária à emissão de cada um dos polímeros. Essa banda de energia intermediária foi atribuída à emissão do exciplex (por transferência de carga) formado na interface dos domínios de PFO-DMP e P3HT. Para explicar a possibilidade de formação inesperada do exciplex em uma interface do tipo I, foi proposto um modelo que considera a formação de uma barreira de potencial em uma das bandas de energia na interface doador/aceitador. Essa barreira de potencial poderia quebrar o exciton formado no lado do doador, aprisionado um dos portadores, permitindo assim a formação do exciplex. Essa barreira poderia surgir através do entortamento das bandas na interface, como é comumente observado em materiais inorgânicos. Essa hipótese do entortamento de banda é consistente com o que foi observado em trabalhos recentes que relatam esse fenômeno em interfaces orgânica/orgânica. Esse modelo é consistente com todas as medidas e análises realizadas, permitindo assim uma explicação para as mudanças dos parâmetros fotofísicos acarretados pela variação da concentração de P3HT na blenda. Além disso, a emissão total obtida, que consiste na emissão do PFO-DMP, P3HT e da banda atribuída ao exciplex, cobre toda a região espectral do visível, o que torna essas blendas candidatas a investigações de aplicação em OLEDs brancos para iluminação.

Palavras-chave: PFO-DMP. P3HT. Blendas Poliméricas. Propriedades fotofísicas. Exciplex.

FRANCHELLO, Flavio. **Study of optical properties and photophysical processes in PFO-DMP:P3HT polymer blends**. 2014. 103p. Ph.D. Thesis (Physics Postgraduate Programme) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Optical and morphological properties, as well as the photophysical processes in PFO-DMP:P3HT blend films, with different P3HT percentages (5, 10 and 20%), were investigated using the following techniques: UV-Vis absorption, photoluminescence, emission ellipsometry, emission decay time and confocal fluorescence microscopy. The photoluminescence spectrum of the blends shows emissions of the PFO-DMP (donor) and of the P3HT (acceptor), under excitation of the donor, and an emission with energy intermediate between the energies of emission of each one of the polymers. This intermediate peak was attributed to the emission of charge transfer exciplex formed at the interface between the PFO-DMP and P3HT domains. In order to explain the possibility of the unusual formation of exciplex in a type I interface, it is proposed a model in which it is considered a potential barrier in one of the energy bands at the interface donor/acceptor. This potential barrier could break the exciton formed on the donor side by holding one of the carriers on this side, thus allowing the formation of a charge transfer exciplex at the interface. This barrier might arise from the band bending at the interface, as it is commonly observed in inorganic materials, which is consistent with the observation of band bending in organic/organic interfaces reported in several important works. This model is consistent with all the measurements and analysis, thus allows an explanation for the change of photophysical parameters with variation of the concentration of P3HT in the blend. Additionally, the total emission, comprising the emission of PFO-DMP, of P3HT, and the one attributed to the exciplex, covers the entire visible spectral region and so, this blend should be investigated with a view to its use in WOLEDs for lighting.

Keywords: PFO-DMP. P3HT. Polymer blend. Photophysical properties. Exciplex.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Orbitais Atômicos 1s, 2s e p.	20
Figura 2 – Curva de energia potencial molecular.....	21
Figura 3 – Formação de um orbital molecular através da interação dos orbitais atômicos ^[25]	22
Figura 4 – Formação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.....	23
Figura 5 – Níveis de energia no carbono: a) Carbono em seu estado natural; b) metaestado do carbono que precede a hibridização; c) níveis para o carbono hibridizado na forma sp^2	24
Figura 6 – Orbitais resultantes da hibridização sp^2 no carbono: a) visão superior (orbitais hibridizados sp^2); b) visão lateral (orbital não hibridizado p_z).	24
Figura 7 – Estrutura do benzeno.....	25
Figura 8 – Interação dos orbitais que leva à formação da: a) Ligação σ . b) Ligação π	25
Figura 9 – Formação das Bandas π e π^* no benzeno.	26
Figura 10 – Materiais de baixo peso molecular: a) Pentaceno; b) PBD; c) Perileno; d) TPD.....	27
Figura 11 – Materiais poliméricos: a) PPV; b) MEH-PPV; c) P3AT; d) F8BT; e) PF.....	27
Figura 12 – Materiais híbridos: a) PVK; b) ST638.....	28
Figura 13 – Metais sintéticos: a) PA; b) PDA; c) PANi; d) PEDOT.....	28
Figura 14 – Potencial molecular e os níveis vibracionais.	30
Figura 15 – Transições entre os níveis S_0 e S_1 : a) Absorção; b) Emissão.....	30
Figura 16 – Diagrama de Perrin-Jablonski, adaptado da Ref. [13].	31
Figura 17 – Diagrama de Jablonski simplificado.....	33
Figura 18 – Tipos de transferência de energia e de carga ^[13]	36
Figura 19 – Transferência de carga fotoinduzida. a) Doador excitado (transferência de elétron). b) Aceitador excitado (transferência de buraco).....	38
Figura 20 – Formação do <i>exciplex</i> em uma heterojunção semicondutora orgânica do tipo I.....	40
Figura 21 – Tipos de <i>exciplex</i> e seus mecanismos de formação através da excitação óptica e elétrica para um doador de elétrons (TPD) e três aceptadores (BCP, BPT, Gd(tmhd)3BPT), figura retirada da Ref. [17].	41

Figura 22 – Representação estrutural do monômero do Politiofeno.	42
Figura 23 – Representação estrutural do monômero do Poli(3-alquiltiofeno) (P3AT).	43
Figura 24 – Representação estrutural do monômero do Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).	43
Figura 25 – Formas de acoplamento entre meros de 3ATs.	44
Figura 26 – Representação estrutural do fluoreno.	45
Figura 27 – Representação estrutural do polifluoreno.	45
Figura 28 – Representação estrutural do PFO-DMP.	46
Figura 29 – Materiais utilizados: a) P3HT; b) PFO-DMP.	48
Figura 30 – <i>Spinner</i> utilizado na deposição dos filmes.	49
Figura 31 – Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 2600.	50
Figura 32 – Montagem experimental das medidas de Fotoluminescência.	51
Figura 33 – Espectrômetro Ocean Optics USB4000.	52
Figura 34 – Montagem experimental da Fotoluminescência Resolvida no Tempo.	54
Figura 35 – Montagem experimental da técnica de elipsometria de emissão: a) Laser polarizado; b) criostato; c) porta-amostra; d) lentes coletoras; e) goniômetro com lâmina quarto de onda; f) polarizador linear (analisador); g) filtro “passa alto”; h) espectrômetro.	54
Figura 36 – Microscópio Confocal de Fluorescência Leica TCS SP5.	55
Figura 37 – Princípio básico do funcionamento de um microscópio confocal de fluorescência.	56
Figura 38 – Espectros de absorvância (linhas pontilhadas) e PL (linhas cheias) das amostras de PFO-DMP e P3HT.	57
Figura 39 – Medidas de absorvância das amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT.	58
Figura 40 – Espectro de fotoluminescência das blendas PFO-DMP:P3HT.	59
Figura 41 – Espectros de fotoluminescência com variação de temperatura da blenda PFO-DMP:P3HT com 5% do aceitador.	59
Figura 42 – Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP com excitação em 405 nm e detecção em: a) 464 nm e b) 550 nm.	60
Figura 43 – Medidas de decaimento da amostra de P3HT com: a) Excitação em 405 nm e detecção em 640nm; b) Excitação em 485nm e detecção em 640nm.	61

Figura 44 - Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (20%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 570 nm e b) 640 nm.	62
Figura 45 - Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (10%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 570 nm e b) 640 nm.	63
Figura 46 - Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (5%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 560nm e b) 640 nm.	63
Figura 47 - Representação Gráfica dos parâmetros de ajuste para um decaimento com três exponenciais ^[57]	65
Figura 48 - Espectro de PL da Blenda de PFO-DMP:P3HT (5%) com a indicação dos valores de comprimento de onda de detecção das medidas de decaimento de fluorescência.	69
Figura 49 - Gráfico dos parâmetros de ajuste em função da concentração de P3HT na blenda, apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18. a), c) e e): parâmetros de ajuste para detecção em 570 nm. b) d) e f):parâmetros de ajuste para detecção em 640 nm.....	70
Figura 50 - Imagens de microscopia confocal para a amostras de blenda PFO-DMP:P3HT: a) e b) 5 % de P3HT; c) e d) (20 % P3HT)	72
Figura 51 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP, ajustados pela função mostrada na Equação 19.	73
Figura 52 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de P3HT, ajustados pela função mostrada na Equação 19.....	74
Figura 53 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%), ajustados pela função mostrada na Equação 19.	75
Figura 54 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%), ajustados pela função mostrada na Equação 19	77
Figura 55 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%), ajustados pela função mostrada na Equação 19.	78
Figura 56 - Gráfico da Porcentagem de polarização total em função da porcentagem de P3HT na blenda.	80

Figura 57 – Absorbância e espectros de fotoluminescência normalizada das amostras de polímero P3HT e PFO-DMP.	82
Figura 58 – Diagrama de níveis de energia dos polímeros PFO e P3HT com as posições de HOMO e LUMO.	83
Figura 59 – (a) Espectros de absorbância e (b) fotoluminescência (excitação em 405 nm) dos polímeros individuais e as amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT.	83
Figura 60 – a) Espectro de PL (Intensidade x Comprimento de onda); b) ajuste por gaussianas do espectro de fotoluminescência da blenda PFO-DMP:P3HT com 5% do aceitador (Intensidade x Energia).	84
Figura 61 – Espectro de fotoluminescência da blenda de PFO-DMP:P3HT (5%) com excitação em 488 nm (linha fina) e ajuste dos dados pela soma (linha grossa) de duas curvas gaussianas (linhas pontilhadas).	85
Figura 62 – Medida do tempo de decaimento de fotoluminescência da blenda de PFO-DMP:P3HT (5%), com comprimento de onda de excitação de 405 nm e comprimento de onda de detecção de 570 nm.	87
Figura 63 – (a) Espectros de PL das blendas 5, 10 e 20%, e as imagens de microscopia confocal de amostras das blendas (b) 5% e (c) 20%.	89
Figura 64 – Valores de energia de transição para a blenda PFO-DMP:P3HT (5%), representados no diagrama de nível.	90
Figura 65 – Entortamento das bandas (<i>band bending</i>) em heteroestruturas de GaAs/Ga _x Al _{1-x} As dopadas: (a) Níveis de energia com o GaAs (tipo n) e o GaAlAs (tipo p); (b) <i>band bending</i> resultante da situação mostrada em (a); (c) <i>band bending</i> resultante quando ambos (GaAs e GaAlAs) são dopados tipo n (Figura adaptada da Ref. [75]).	91
Figura 66 – <i>Band bending</i> presente na heteroestrutura orgânica semicondutora BBOT/PVK (Figura retirada da Ref. [81]).	92
Figura 67 – Entortamento das bandas proposto para a heteroestrutura PFO/P3HT. (a) Bandas antes do alinhamento. (b) Bandas após o alinhamento dos níveis de Fermi.	93
Figura 68 – Parâmetros de decaimento de emissão (τ e f) em função da concentração do P3HT, com detecção em 570 nm; (a) Tempo de vida e (b) percentual de contribuição.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeito da transferência de energia nas características da emissão (Tabela adaptada da referência [13]).....	36
Tabela 2 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 42 a) (Emissão em 464 nm da amostra de PFO-DMP).....	60
Tabela 3 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 42 b) (Emissão em 550 nm da amostra de PFO-DMP).....	60
Tabela 4 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 43 a) (Emissão em 640 nm da amostra de P3HT excitada em 405 nm).	61
Tabela 5 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 43 b) (Emissão em 640 nm da amostra de P3HT excitada em 482 nm).	61
Tabela 6 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 44 a) (Emissão em 570 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 20%).....	62
Tabela 7 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 44 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 20%).....	62
Tabela 8 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 45 a) (Emissão em 570 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 10%).....	63
Tabela 9 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 45 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 10%).....	63
Tabela 10 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 46 a) (Emissão em 560 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 5%).....	64
Tabela 11 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 46 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 5%).....	64
Tabela 12 – Parâmetros de ajuste das componentes exponenciais ajustadas para a amostra de PFO-DMP com excitação em 405 nm e detecção em 464 nm e 550 nm.	66
Tabela 13 – Parâmetros de ajuste das componentes exponenciais ajustadas para a amostra de P3HT com detecção em 640 nm e excitação em 405 nm e 485 nm.....	67
Tabela 14 – Parâmetros de ajuste para as duas componentes exponenciais principais para as amostras de blenda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 570 nm.	67

Tabela 15 – Parâmetros de ajuste para as duas componentes exponenciais principais para as amostras de blenda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 640 nm.	68
Tabela 16 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 51.	73
Tabela 17 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 16.	74
Tabela 18 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 52, para o P3HT.	74
Tabela 19 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 18, para o P3HT.	75
Tabela 20 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 53, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%).....	76
Tabela 21 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 20, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%).	76
Tabela 22 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 54, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%).....	76
Tabela 23 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 22, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%).	77
Tabela 24 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 55, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%).....	78
Tabela 25 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 24, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%).	79
Tabela 26 – Valores da polarização total em função da concentração de P3HT na blenda.	80
Tabela 27 – Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste mostrados na Figura 60.	85
Tabela 28 – Parâmetros de ajuste para duas componentes exponenciais (1 e 2) para as amostras da blenda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 570 nm e 640 nm.	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Aceitador
C	Carbono (Átomo)
CI	Conversão Interna
CIS	Cruzamento Intersistema
D	Doador
F8BT	Poli[(9,9-di-n-octylfluorenil-2,7-dil)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-dil)]
Γ	Taxa de transição radiativa
H	Hidrogênio (Átomo)
HH	<i>Head-Head</i> (Cabeça-Cabeça)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais alto ocupado)
HT	<i>Head-Tail</i> (Cabeça Calda)
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i> (Amplificação da luz por emissão estimulada de radiação)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular mais baixo não ocupado)
MEH-PPV	Poli(p-fenileno-venileno) substituído
OA	Orbital Atômico
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i> (Transistor por efeito de campo orgânico)
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz orgânico)
OM	Orbital Molecular
OPV	<i>Organic Photovoltaic</i> (Célula Fotovoltaica orgânica)
P3AT	Poli(3-alquiltiofeno)
P3HT	Poli(3-hexiltiofeno)
PA	Poli(acetileno)
PAni	Poli(anilina)
PBD	2-(bifenil-4-yl)-5-(4-tertbutilfenil)-1,3,4-oxadiazol
PCBM	[6,6]-fenil-C61-ácido butírico-metil ester (derivado do fulereno)
PDA	Poli(diacetileno)
PEDOT	Poli(3,4-etileno-dioxiltiofeno)
PFO-DMP	Poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) “encapado” com dimetilfenil
PL	<i>Photoluminescence</i> (Fotoluminescência)
PPV	Poli(p-fenileno-venileno)

PSS	Poli(estireno de ácido sulfônico)
PT	Politiofeno
PVK	Poli(9-vinilcarbazol)
π	Ligação do tipo pi
Q	Eficiência Quântica
rr	Régio regular
S	Enxofre (Átomo)
S ₀	Estado eletrônico fundamental (Molecular)
S ₁	Primeiro estado eletrônico excitado (Molecular)
σ	Ligação do tipo sigma
T.En.	Transferência de energia
TPD	(N,N'-bis-(m-tolil)-N,N'difenil-1,1-bifenil-4,4'-diamina)
τ	Tempo de vida de Fluorescência
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
WOLED	<i>White Organic Ligh-Emitting Diode</i> (Diodo emissor de luz orgânico branco)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO TEÓRICA	20
2.1	PRINCÍPIOS BÁSICOS PRESENTES NA INTERAÇÃO ELETRÔNICA VIA MODELO ATÔMICO.....	20
2.1.1	Ligações Químicas	21
2.1.2	Hibridização sp ² do Carbono e a Formação dos Orbitais π e π^*	23
2.1.3	Moléculas Poliméricas Conjugadas.....	26
2.2	EMISSÃO E ABSORÇÃO DA LUZ EM SISTEMAS ORGÂNICOS	29
2.1.2	Equações de Taxa, Eficiência Quântica e Tempo de Vida da Fluorescência.....	29
2.3	TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E CARGA EM SISTEMAS ORGÂNICOS	33
2.3.1	Excimer e Exciplex	39
3	MATERIAIS UTILIZADOS	42
3.1	P3HT	42
3.2	PFO-DMP.....	75
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	48
4.1	AMOSTRAS: PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E DEPOSIÇÃO DOS FILMES.....	48
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA	49
4.2.1	Absorção UV-Vis	49
4.2.2	Fotoluminescência.....	51
4.2.3	Medidas de Tempo de decaimento de fotoluminescência (fluorescência).....	52
4.2.4	Elipsometria de Emissão	53
4.2.5	Microscopia Confocal de Fluorescência	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1	MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DO PFO-DMP E DO P3HT	57
5.2	MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDS PFO-DMP:P3HT.....	58
5.3	MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE FOTOLUMINESCÊNCIA	60

5.3.1	Análise, Tratamento e Interpretação dos Parâmetros de Ajuste das Medidas de Tempo de Decaimento	64
5.4	MEDIDAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA	71
5.5	MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO	72
5.6	DISCUSSÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS	81
CONCLUSÕES		97
REFERÊNCIAS		99

1 INTRODUÇÃO

Semicondutores orgânicos são de grande interesse tanto do ponto de vista da tecnologia, especialmente para aplicações em dispositivos como OLEDs^[1,2,3,4], OPVs^[5,6], OFETs^[7,8] e LASERS^[9], quanto da pesquisa das propriedades optoeletrônicas básicas, que é o foco dessa tese. As principais vantagens dos sistemas orgânicos são a fácil processabilidade (que permite a deposição de filmes através de diversas técnicas), propriedades mecânicas favoráveis (flexibilidade) e, especialmente, a possibilidade de ajustar as suas propriedades ópticas e eletrônicas.

A fabricação da região ativa de dispositivos orgânicos é geralmente realizada através da deposição de camadas de materiais orgânicos, uma sobre a outra. Quando se utiliza técnicas de deposição através de soluções (tais como *spincoating*), é necessário que os solventes utilizados para depositar camadas subsequentes sejam ortogonais, ou seja, eles devem ser escolhidos de maneira que a solução subsequente não dissolva o material previamente depositado. Um método alternativo é a utilização de misturas de polímeros, em uma mesma solução, como a camada ativa de dispositivos orgânicos. Essas misturas são conhecidas como “Blendas” (do Inglês *Blend*, que significa mistura). As blendas poliméricas são de grande importância, tanto para aplicações em dispositivos orgânicos (OLEDs e OPVs principalmente) como para o estudo e desenvolvimento de materiais com novas propriedades.

Uma aplicação muito promissora para os emissores orgânicos é a fabricação de WOLEDs^[10,11,12] (do inglês *White Organic Light-Emitting Diodes*), que emitem luz em toda a faixa do espectro visível. Estes WOLEDs são geralmente preparados por meio de evaporação térmica de pequenas moléculas ou por camadas de polímeros processáveis em solução. A fabricação de WOLEDs utilizando misturas de dois ou mais polímeros processáveis em solução tem a vantagem de ser simples de preparar e também de permitir a produção em grandes áreas, o que é particularmente atraente para aplicação em iluminação de fundo para painéis de exibição e para a iluminação de maneira geral (substituição das lâmpadas convencionais). Uma maneira da emissão branca ser alcançada, é a camada ativa do dispositivo ser composta de materiais que emitam as três principais componentes de cor (RGB), que são normalmente obtidas por um material doador emissor no azul (B) e aceitadores emissores no verde (G) e no vermelho (R). Estes materiais podem ser misturados em solução, proporcionando assim uma blenda que emite ao longo de toda a faixa do visível.

Estudos sobre blendas poliméricas para aplicações em OLEDs brancos (WOLEDs^[10,11,12]) possuem como um dos desafios encontrar uma melhor relação entre os

materiais, assim controlando os processos de transferência de energia e de carga, com o objetivo de equilibrar a radiação emitida. Ao reduzir a quantidade de moléculas aceitadoras, é possível saturar a sua emissão e, portanto, limitar a transferência de energia, assim permitindo o aumento da emissão através das moléculas doadoras. Geralmente é muito difícil estabelecer uma boa relação entre os materiais emissores de luz (R, G, B) para obter uma emissão branca de qualidade. Assim, os estudos das propriedades ópticas dos polímeros e das blendas formadas por eles tem uma grande importância para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Em sistemas orgânicos a interação presente entre estados excitados e fundamentais podem levar à formação de estados interfaciais que podem emitir luz. Quando esses estados são formados por moléculas quimicamente idênticas, são conhecidos como excimer, e, quando são formados por moléculas quimicamente diferentes são conhecidos como *exciplex*^[13]. Como o foco desse trabalho é o estudo de blendas, os *excimers* não serão muito discutidos, e o estudo é focado no *exciplex*.

Desde a primeira observação do *exciplex* em sistemas orgânicos por Jenekhe e Osaheni^[14], tem havido muitos trabalhos que discutem a sua formação e emissão. O *exciplex* tem sido observado em vários tipos de heteroestruturas semicondutoras orgânicas, principalmente em heterojunções *bulk* ^[15,16,17,18,19,20] e, em algumas estruturas do tipo bicamada ^[21,22]. Nesses trabalhos os *exciplex* são formados em materiais com um alinhamento energético dos níveis HOMO e LUMO na interface conhecido como tipo II ($E_{LUMO}^D > E_{LUMO}^A$ and $E_{HOMO}^D > E_{HOMO}^A$, em que D representa o material doador e A o aceitador), que é energeticamente favorável para separação de cargas ^[23]. O *exciplex* é geralmente identificado por uma banda de emissão larga, deslocada para o vermelho e com um maior tempo de vida de emissão, em relação aos materiais que formam as blendas ^[17].

Nessa tese foram estudados processos de transferência de energia e de carga através de técnicas espectroscópicas de blendas poliméricas formadas pelos materiais PFO-DMP e P3HT, onde o PFO-DMP (com *gap* maior) é o doador e o P3HT o aceitador. No Capítulo 2 é realizada uma breve revisão teórica, abordando tanto os tópicos básicos da eletrônica orgânica quanto a formação de estados interfaciais. Além desses tópicos, ainda no Capítulo 2 são apresentados alguns tipos de materiais semicondutores orgânicos. No Capítulo 3 são apresentados os materiais estudados nessa tese: o PFO-DMP e o P3HT. No Capítulo 4 estão descritas as técnicas experimentais utilizadas ao longo do estudo, começando com a preparação das amostras, e descrevendo as técnicas utilizadas para as caracterizações ópticas e morfológicas. O Capítulo 5 apresenta primeiramente os resultados das medidas de

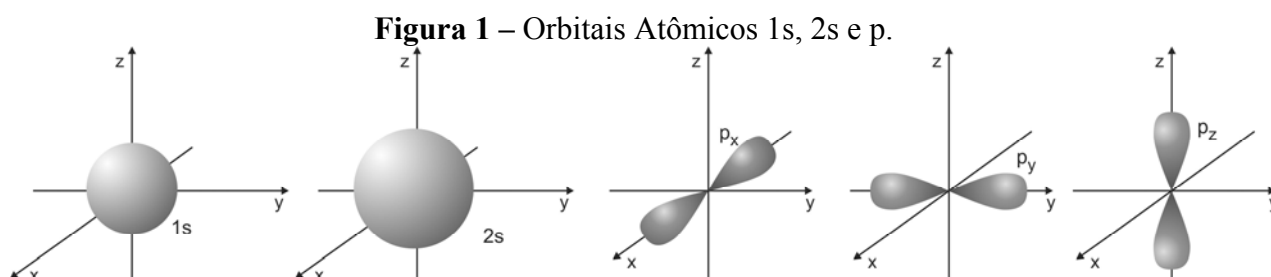
absorbância, fotoluminescência, tempo de decaimento de fluorescência, elipsometria de emissão e microscopia confocal de fluorescência. Ainda nesse capítulo é realizada uma análise dos resultados previamente apresentados, seguida da discussão dos principais resultados.

2 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo será realizada uma breve revisão teórica, cujo objetivo principal é explicar como ocorrem os processos ópticos em materiais orgânicos (especificamente em compostos orgânicos conjugados). Para alcançar esse objetivo, primeiramente é apresentada uma visão geral das ligações moleculares e de como o carbono realiza suas ligações. O estudo segue com uma abordagem mais detalhada dos processos ópticos (absorção e emissão), chegando à descrição dos processos básicos de transferência de energia e carga (e formação de estados interfaciais).

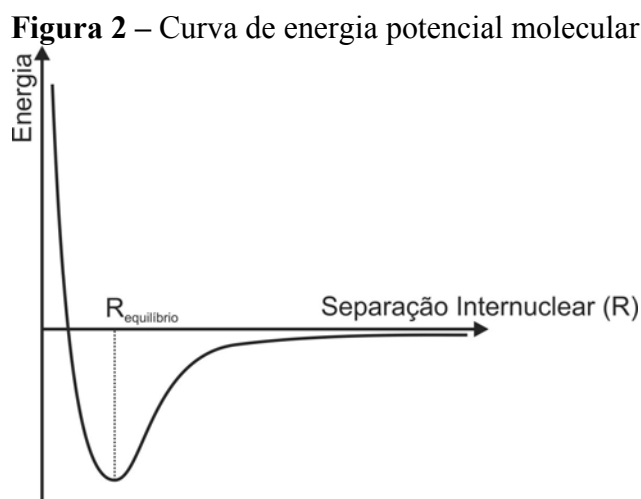
2.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS PRESENTES NA INTERAÇÃO ELETRÔNICA VIA MODELO ATÔMICO

Antes de abordar os aspectos da interação interatômica, que dá origem às moléculas, é necessária uma breve introdução sobre a interação eletrônica no modelo atômico. A descrição do modelo atômico, de acordo com a mecânica quântica, sugere que os elétrons em um átomo podem ser descritos através de uma função de onda ^[24]. Essa função de onda descreve as propriedades desse elétron, e, através dela, é possível determinar regiões onde a probabilidade de se encontrar o elétron é maior. Essas regiões são conhecidas como orbitais atômicos (OA). Essas regiões no espaço (esses orbitais) possuem uma forma, uma localização (em relação ao núcleo) e uma energia. Em sistemas orgânicos os átomos mais presentes são o Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio e, assim, os orbitais 1s, 2s e 2p são os mais encontrados, e serão os mais utilizados nas discussões seguintes. Na **Figura 1**, a seguir, são apresentados diagramas que representam esses orbitais.



Na **Figura 1**, os orbitais 1s e 2s são esfericamente simétricos, enquanto os orbitais atômicos p_x , p_y e p_z apresentam uma forma de lóbulos possuindo uma simetria ao longo dos eixos x, y e z, respectivamente.

Para que uma molécula seja formada, é necessário que a energia que ela precisa para se manter unida seja menor do que no estado inicial, onde os átomos estão separados. Ao aproximar dois átomos, de maneira que haja uma interação suficientemente forte ao ponto que uma molécula possa ser formada, ocorre uma variação da energia de interação em função da distância entre eles. Essa variação é conhecida como curva de potencial molecular ^[25], e é mostrada na **Figura 2**, abaixo.



Na **Figura 2** é possível observar três regiões distintas: i) Quando os átomos estão muito afastados, a interação é muito fraca de modo que a energia é próxima do zero; ii) A medida que estão mais próximos, a energia vai diminuindo (atração eletrostática), mas essa diminuição é contida pelo aparecimento de uma força concorrente, devido à repulsão nuclear, o que acaba gerando um poço de potencial; iii) Quando os átomos estão muito próximos a força de repulsão nuclear predomina, gerando uma barreira de potencial.

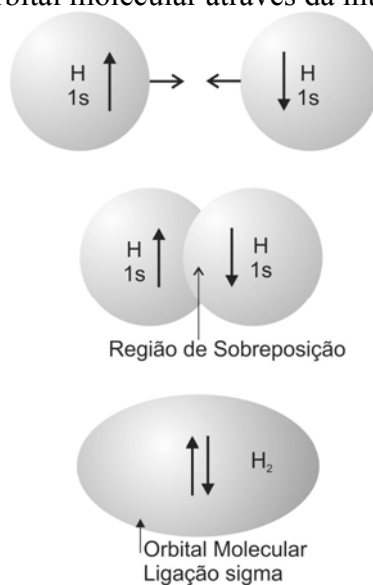
2.1.1 Ligações Químicas

A Teoria do Orbital Molecular (OM) descreve a interação entre elétrons e núcleos provenientes de átomos diferentes. Inicialmente cada elétron tem a sua interação como o seu respectivo núcleo (seus orbitais atômicos), e, aproximando dois núcleos, ao ponto de que as funções de onda de cada elétron passem a se sobrepor (“*overlapping*”), a interação

não será somente com o núcleo de origem, e sim será com a soma das contribuições dos dois núcleos, originando um novo orbital, um orbital molecular ^[26]. Esse novo orbital possuirá uma energia mais baixa, favorecendo que os núcleos permaneçam próximos.

Na **Figura 3**, é mostrada uma interação entre os orbitais 1s de dois átomos de Hidrogênio, formando uma molécula de H₂.

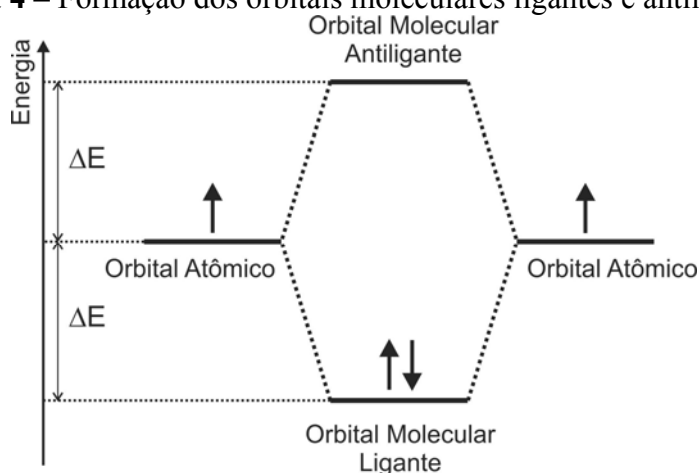
Figura 3 – Formação de um orbital molecular através da interação dos orbitais atômicos^[25].



Na molécula de H₂ é observada a formação de um orbital molecular. A ligação apresentada na **Figura 3** recebe o nome de sigma (ligação σ).

A sobreposição dos orbitais atômicos, mostrada na **Figura 3**, deu origem a uma ligação, ou seja, à formação de um orbital molecular ligante. Esse novo orbital molecular, que compartilha os elétrons, possui uma energia mais baixa, em comparação com os orbitais atômicos que foram sobrepostos. Esse fato é que leva à estabilidade da ligação. Entretanto, a interação entre os orbitais atômicos não somente leva a um orbital molecular ligante, ela pode resultar também em um estado antiligante. No diagrama apresentado na **Figura 4**, é mostrado o resultado da interação entre os orbitais atômicos que leva à formação de novos estados (ligantes e antiligantes). É possível observar que para cada interação entre dois orbitais atômicos surgem dois novos orbitais moleculares.

Enquanto o estado ligante possui energia mais baixa, o antiligante possui uma energia mais alta, em comparação com os orbitais originais. Como os elétrons tendem a ir para o estado de energia mais baixo, o orbital molecular ligante fica preenchido com dois elétrons, enquanto o antiligante fica vazio.

Figura 4 – Formação dos orbitais moleculares ligantes e antiligantes.

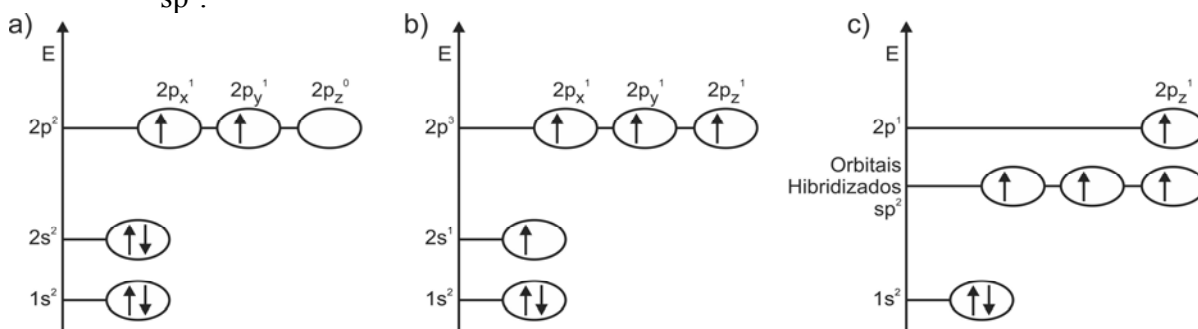
Para deixar mais claro, esse novo orbital molecular antiligante representa uma situação onde os núcleos se afastam e os OAs, que anteriormente eram sobrepostos para formar um OM ligante, agora não se sobrepõe mais e sim se repelem, afastando os átomos. Essa repulsão nuclear e eletrônica é a razão desse estado possuir uma energia mais alta. A nomenclatura utilizada para indicar um estado antiligante é o asterisco (*), por exemplo, em uma ligação σ , o antiligante respectivo é o σ^* .

2.1.2 Hibridização sp^2 do Carbono e a Formação dos Orbitais π e π^*

Na seção anterior foram descritas as ligações químicas de uma maneira geral. Agora serão aplicados esses conceitos dentro do contexto da eletrônica orgânica. Primeiramente temos o carbono que possui seis elétrons que são distribuídos nos orbitais atômicos 1s, 2s e 2p, como mostrado na **Figura 5 a)**. O carbono nessa forma deveria fazer duas ligações para preencher os orbitais 2p semipreenchidos, mas, na realidade o carbono faz quatro ligações. Essas quatro ligações surgem através da combinação dos orbitais atômicos 2s e 2p dando origem aos orbitais hibridizados. Na **Figura 5 b)** é mostrada a configuração eletrônica intermediária onde um elétron do orbital 2s é promovido para um orbital 2p, e a partir desse estado intermediário acontece a hibridização. É necessário deixar claro que na prática esse estado do carbono não é observado, e sim representa apenas uma maneira de visualizar o fenômeno da hibridização. Assim, esses quatro orbitais podem se combinar de maneiras diferentes levando às hibridizações sp , sp^2 e sp^3 (para o caso do carbono). Como nessa tese o interesse principal são os polímeros semicondutores, e nesses materiais o carbono

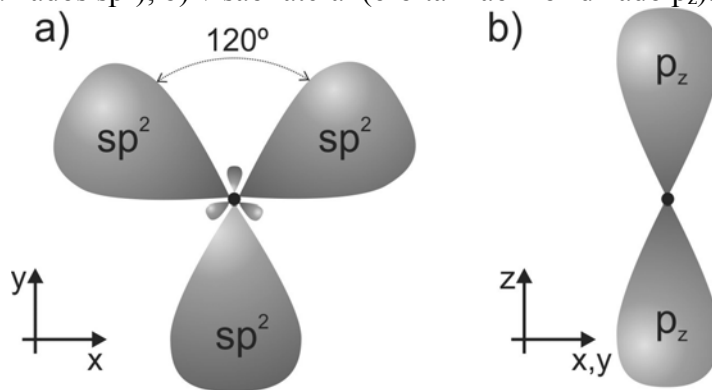
possui a hibridização sp^2 , ela será um pouco mais detalhada. Para mais informações sobre a hibridização de maneira geral veja as referências [25,26,27].

Figura 5 – Níveis de energia no carbono: a) Carbono em seu estado natural; b) metaestado do carbono que precede a hibridização; c) níveis para o carbono hibridizado na forma sp^2 .

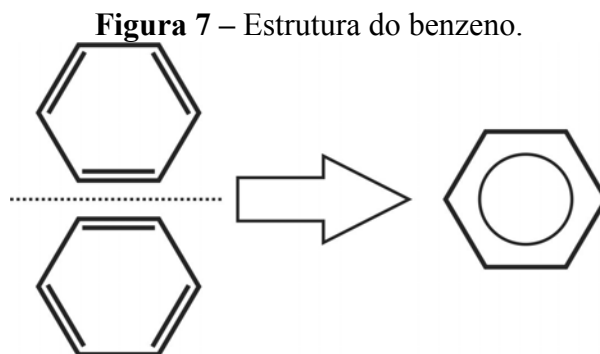


O carbono hibridizado na forma sp^2 possui três orbitais hibridizados (sp^2) que estão dispostos no plano (xy) e possuem um ângulo de 120° entre eles, enquanto o orbital p_z permanece inalterado. A representação gráfica desses orbitais é mostrada na **Figura 6**, a seguir.

Figura 6 – Orbitais resultantes da hibridização sp^2 no carbono: a) visão superior (orbitais hibridizados sp^2); b) visão lateral (orbital não hibridizado p_z).

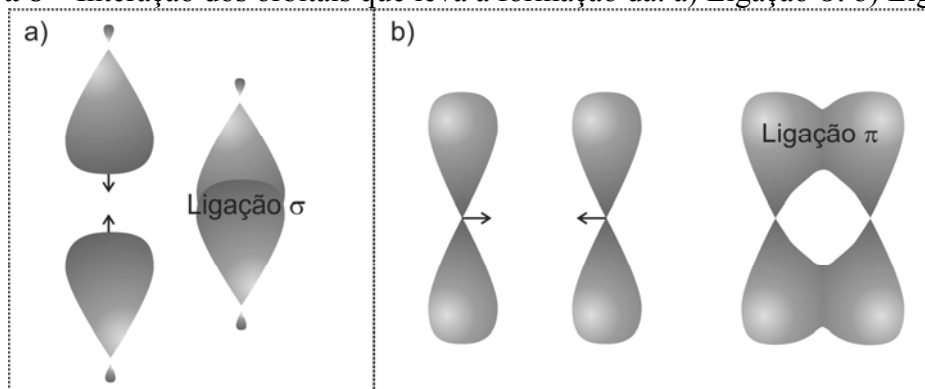


Esse orbital hibridizado (sp^2) irá fazer quatro ligações químicas. Um exemplo de um composto orgânico que possui a hibridização sp^2 é o benzeno (C_6H_6). Cada carbono do benzeno possuirá uma ligação dupla e uma simples com outro carbono, além de uma ligação simples com um átomo de hidrogênio. Na **Figura 7**, a seguir, é apresentada a estrutura do benzeno.

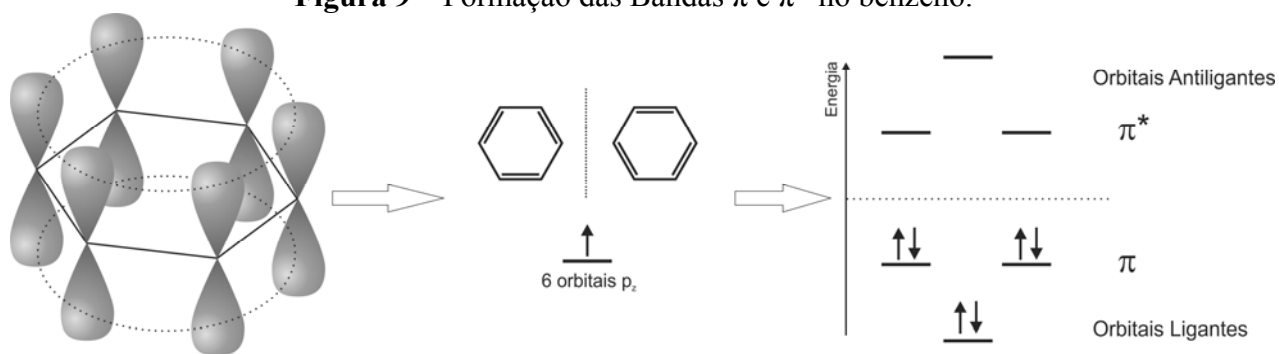


Nesse diagrama (**Figura 7**) as seis ligações com o hidrogênio são omitidas. Outro fato interessante é que as ligações duplas podem estar dispostas de duas maneiras diferentes, assim o benzeno é comumente representado com um círculo no interior de sua estrutura. Além da simetria da molécula, a razão por trás da incerteza na posição dessa ligação dupla é sua natureza. Das três ligações que os carbonos fazem entre si, duas são do tipo σ (aproximação frontal dos orbitais) e uma do tipo π (aproximação lateral). As ligações σ , que estão no plano molecular, são mais fortes que a ligação π . A razão é que a sobreposição dos orbitais sp^2 é muito maior que a sobreposição dos orbitais p_z . É dito que a ligação π é mais deslocalizada. Na **Figura 8**, a seguir, é mostrada uma representação das aproximações desses orbitais.

Figura 8 – Interação dos orbitais que leva à formação da: a) Ligação σ . b) Ligação π



Com isso é possível entender que as interações eletrônicas em um benzeno acontecerão principalmente através dos orbitais moleculares π . A molécula do benzeno, que possui seis orbitais p_z originará seis orbitais moleculares π , onde serão três ligantes e três antiligantes, como mostrado na **Figura 9**, a seguir.

Figura 9 – Formação das Bandas π e π^* no benzeno.

É possível observar que, através dessa degenerescência dos níveis de energia do benzeno, surge um indício da formação de bandas de energia. Dentro da teoria do orbital molecular, essas bandas π e π^* são conhecidas como HOMO (do inglês: *Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), respectivamente. No caso do benzeno são apenas seis níveis, mas quando a molécula se torna cada vez maior, mais níveis aparecerão e assim maior será o caráter de banda.

2.1.3 Moléculas Poliméricas Conjugadas

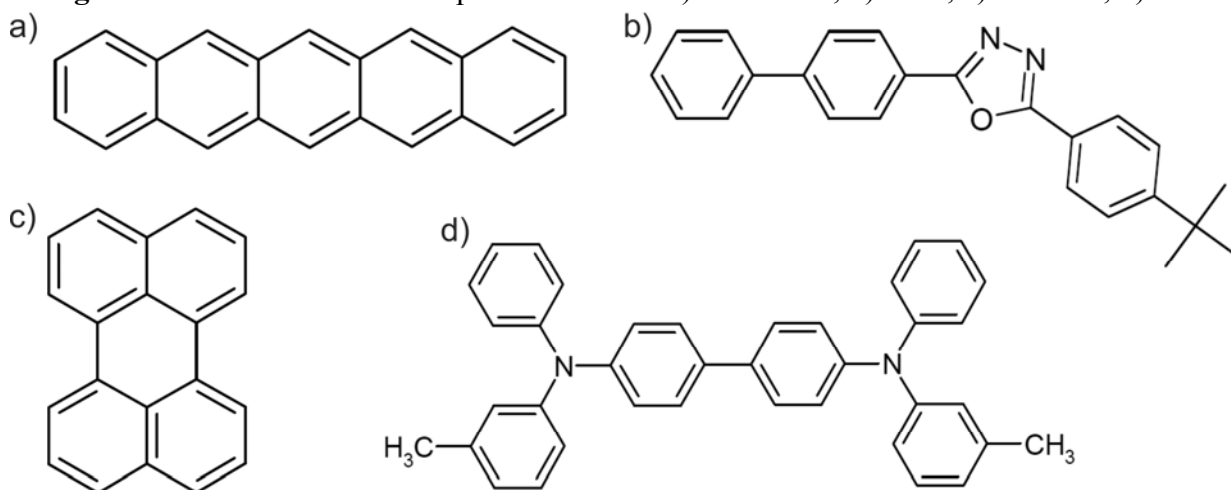
Como mostrado na seção anterior, a alternância entre ligações simples e duplas, e assim a interação dos orbitais atômicos p_z , permite a formação das bandas e dos níveis HOMO e LUMO. É a alternância que leva a um caráter deslocalizado dos elétrons na molécula. A alternância de ligações simples e duplas dá origem ao caráter conjugado da molécula.

Existem vários tipos de moléculas conjugadas. A seguir serão apresentados alguns exemplos.

Na

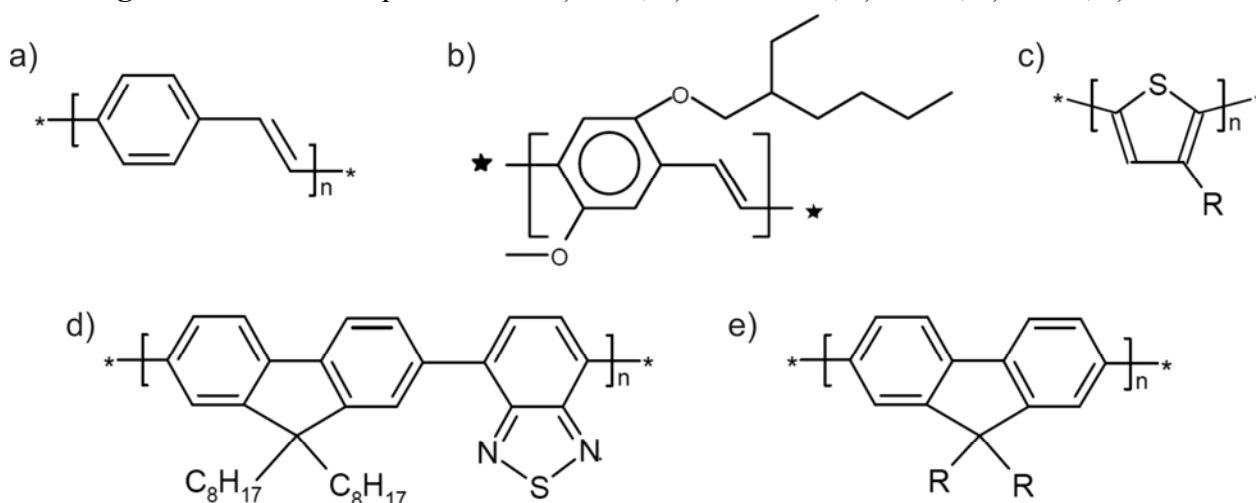
Figura **10** a seguir, são apresentadas algumas moléculas semicondutoras de baixo peso molecular: a) Pentaceno; b) PBD (2-(bifenil-4-yl)-5-(4-tertbutilfenil)-1,3,4-oxadiazol); c) Perileno; d) TPD (N,N'-bis-(m-tolil)-N,N'difenil-1,1-bifenil-4,4'-diamina).

Figura 10 – Materiais de baixo peso molecular: a) Pentaceno; b) PBD; c) Perileno; d) TPD.



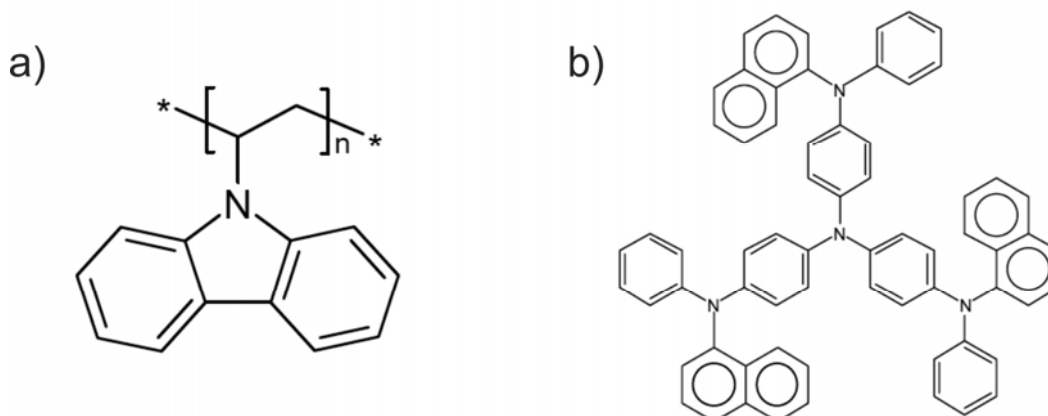
Na Figura 11, a seguir, são apresentados alguns materiais poliméricos semicondutores: a) PPV (Poli(p-fenileno-venileno)); b) MEH-PPV (Poli(p-fenileno-venileno) substituído); c) P3AT (Poli(3-alkiltiofeno)); d) F8BT Poly[(9,9-di-n-octylfluorenil-2,7-dil)-alt-(benzo[2,1,3]thiadiazol-4,8-dil)]; e) (Poli(9,9-di-alkilfluoreno)).

Figura 11 – Materiais poliméricos: a) PPV; b) MEH-PPV; c) P3AT; d) F8BT; e) PF.



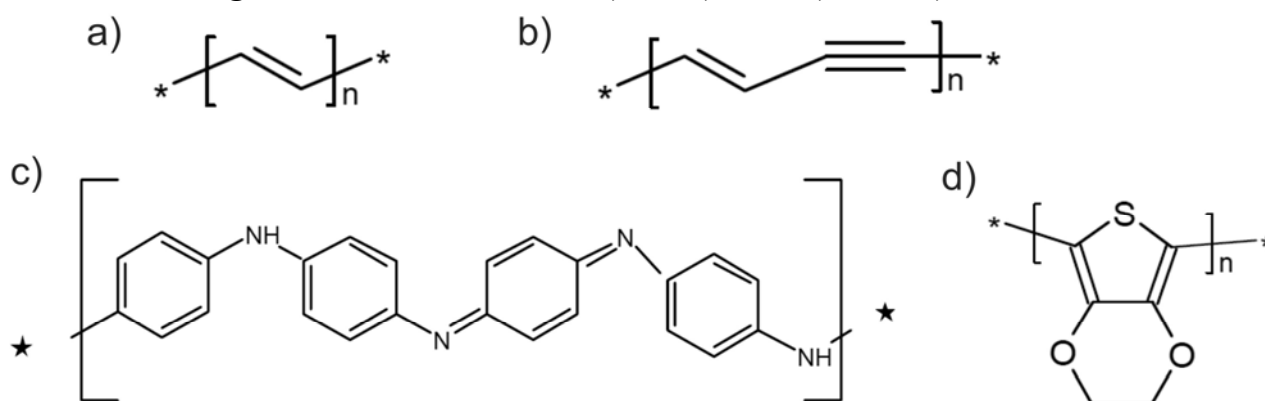
Na **Figura 12** são apresentados materiais híbridos: a) PVK (Poli(vinil-carbazol)); b) ST638.

Figura 12 – Materiais híbridos: a) PVK; b) ST638



Na Figura 13, abaixo, são apresentados alguns exemplos de metais sintéticos: a) PA (Poli(acetileno)); b) PDA (Poli(diacetileno)); c) PAni (Poli(anilina)); d) PEDOT (Poli(3,4-etileno-dioxiltiofeno)).

Figura 13 – Metais sintéticos: a) PA; b) PDA; c) PAni; d) PEDOT.



Esses materiais mostrados na **Figura 13**, que estão na forma neutra (não dopada) possuem um comportamento mais próximo do semicondutor do que do metálico. Para apresentarem um comportamento metálico, é necessário que sejam dopados. O PA, por exemplo, pode ser dopado com iodo e assim apresentar características metálicas. O PEDOT é geralmente dopado com PSS (Poli(estireno de ácido sulfônico)), e é amplamente utilizado como camada transportadora de buracos em dispositivos orgânicos.

2.2 EMISSÃO E ABSORÇÃO DA LUZ EM SISTEMAS ORGÂNICOS

Nessa seção serão apresentadas algumas características básicas da interação de sistemas orgânicos com a luz. Serão apresentados os processos ópticos de absorção e emissão, assim como uma breve descrição da eficiência quântica e de como ela se relaciona com o tempo de emissão.

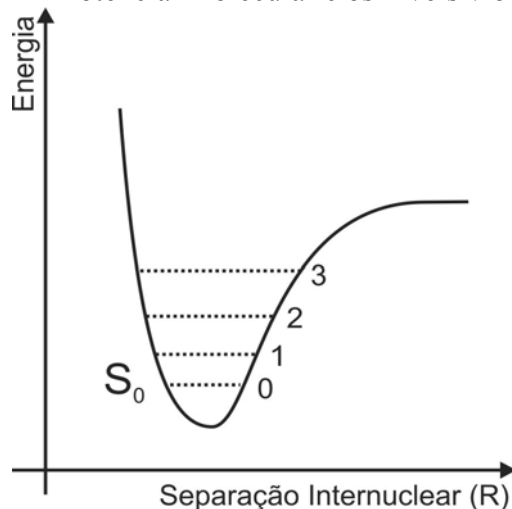
2.2.1 Processos Ópticos

Quando uma molécula absorve um fóton, um elétron que estava no estado eletrônico fundamental (Singleto - S_0), pertencente ao orbital π , é promovido para um estado com energia superior, levando a molécula a um estado excitado (Singleto - S_1), pertencente ao orbital π^* . Ignorando processos intermediários de relaxação vibrônica, esse elétron que estava no estado excitado tende a voltar para o estado fundamental, e como consequência da conservação de energia, um fóton é emitido. Esse processo óptico é conhecido como fluorescência, ou, como é denominado, fotoluminescência.

Agora serão considerados esses processos de absorção e emissão dentro do contexto do potencial molecular apresentado na **Figura 2**. Essa curva de potencial representa a energia de ligação molecular, e essa ligação não é estática. As oscilações presentes são descritas pela mecânica quântica e levam a níveis discretos de energia ^[24] que são conhecidos como níveis vibracionais. Considerando esses estados, é possível redesenhar esse potencial, que é apresentado na **Figura 14**, a seguir.

Considerando a curva de potencial mostrada na Figura 14, e ainda que o núcleo atômico se move muito mais lentamente do que os elétrons, é possível considerar que os núcleos permanecem estacionários (durante o processo de absorção), em torno da posição de menor energia, enquanto os elétrons se movem. Essa aproximação é conhecida como “Aproximação de Born-Oppenheimer” ^[25].

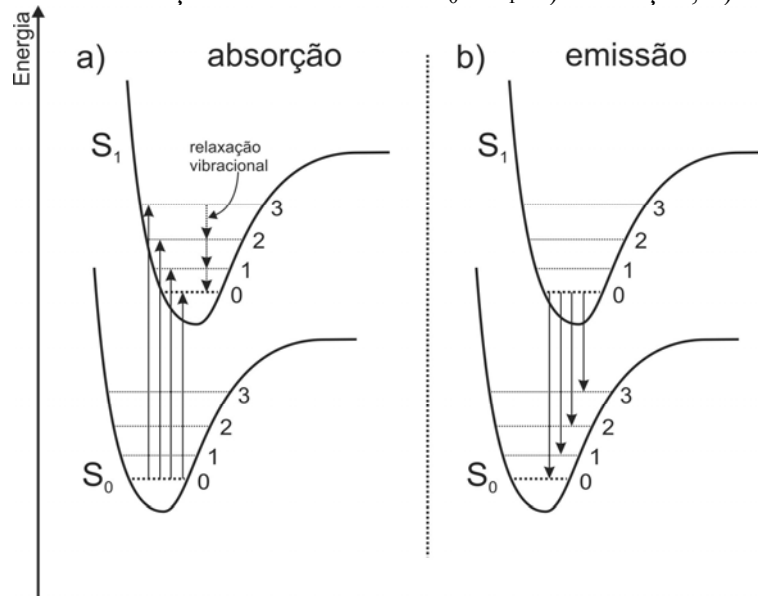
Figura 14 – Potencial molecular e os níveis vibracionais.



A aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer no contexto do processo de absorção óptica molecular leva ao princípio de Franck-Condon, que diz que as transições eletrônicas são muito mais rápidas que o rearranjo nuclear.

Esses processos de absorção e emissão podem ser descritos através de diagramas. Um exemplo é apresentado na **Figura 15**, abaixo.

Figura 15 – Transições entre os níveis S_0 e S_1 : a) Absorção; b) Emissão.

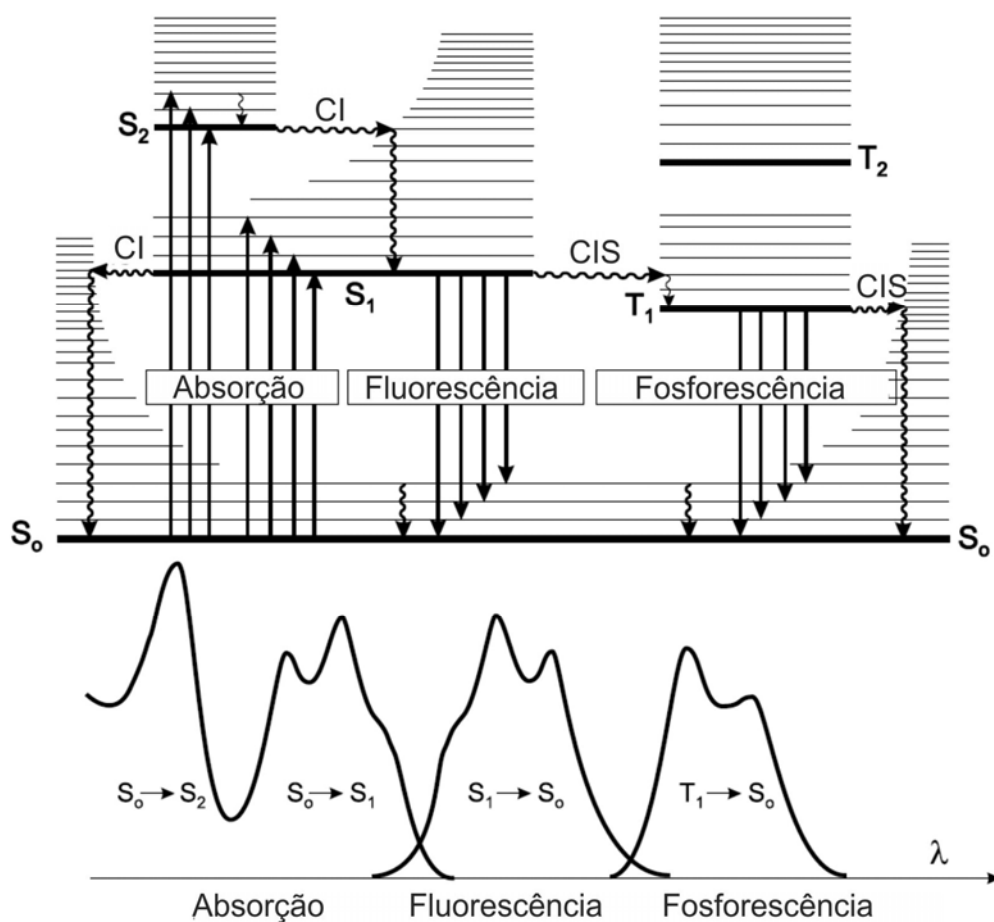


Na **Figura 15 a)** são representados dois processos diferentes, primeiro o de absorção, onde elétrons do nível eletrônico fundamental ($S_0 \rightarrow 0$) são promovidos para diferentes níveis vibracionais do estado eletrônico excitado ($S_1 \rightarrow 3, 2, 1$ e 0). Após a

absorção ocorre a relaxação para o estado vibracional de menor energia (0). Esse processo de relaxação vibracional é muito rápido ($\sim 10^{-12}$ s)^[26]. A partir desse estado, ocorre a transição eletrônica (**Figura 15 b**), que pode ocorrer para diferentes estados vibracionais (0, 1, 2 e 3). O que irá determinar probabilidade de cada transição (que será proporcional à intensidade da emissão) é a sobreposição entre as funções de onda de cada estado.

Existem diversos processos que acontecem quando a radiação interage com esses sistemas moleculares. Os principais processos presentes na interação molecular são apresentados no diagrama de Perrin-Jablonski^[13], na **Figura 16** a seguir.

Figura 16 – Diagrama de Perrin-Jablonski, adaptado da Ref. [13].



Tempos Característicos

absorção	10^{-15} s	
relaxação vibracional	10^{-12} - 10^{-10} s	
tempo de vida do estado excitado S ₁	10^{-10} - 10^{-7} s	→ Fluorescência
CIS - Cruzamento Intersistema	10^{-10} - 10^{-8} s	
CI - conversão interna	10^{-11} - 10^{-9} s	
tempo de vida do estado excitado T ₁	10^{-6} - 1 s	→ Fosforescência

Na **Figura 16**, além das transições radiativas e não radiativas mostradas em forma de diagrama, são apresentados espectros de absorção, fluorescência e fosforescência de uma maneira genérica apenas para ilustrar na escala de comprimento de onda (proporcional ao inverso da energia). Na **Figura 16** também é mostrado um quadro que apresenta alguns tempos característicos que esses processos ocorrem. Os processos de Conversão Interna (CI) e de Cruzamento Intersistema (CIS), apresentados nesse quadro, se referem a uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin* e a uma transição entre o estado eletrônico singleto (S_1) e o estado tripleto (T_1), respectivamente.

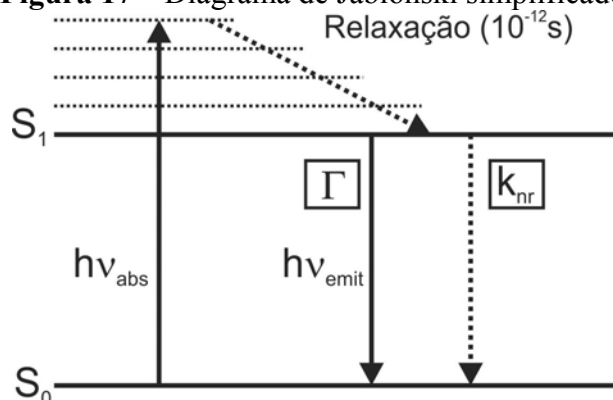
2.2.2 Equações de Taxa, Eficiência Quântica e Tempo de Vida da Fluorescência

A fotoluminescência possui várias características, como a intensidade e posição dos picos (ou bandas), mas uma das mais importantes é a eficiência com que o sistema molecular vai emitir fótons. É importante saber o balanço entre a quantidade de fótons absorvidos e a quantidade de fótons emitidos. Essa característica é conhecida como eficiência quântica, que será um número entre zero e um, onde zero significa que nenhum fóton foi emitido e um significa que número de fótons emitidos é igual ao número de fótons absorvidos. É possível determinar a eficiência quântica através da Equação 1 ^[28], abaixo:

$$Q = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad (1)$$

onde Q é a eficiência quântica, Γ é a taxa de fótons emitidos e k_{nr} é a taxa que processos não radiativos ocorrem. É possível observar que quando Γ é muito maior que k_{nr} a eficiência quântica aproxima-se da unidade. É importante notar que existem vários processos que levam a uma perda na eficiência, e todos eles estão embutidos nessa taxa k_{nr} . Esse conceito de taxas pode ser ilustrado no diagrama apresentado na **Figura 17**, a seguir.

Figura 17 – Diagrama de Jablonski simplificado.



Outra característica muito importante da fluorescência, que está ligada com a eficiência quântica, é o tempo que a molécula vai demorar (em média) para efetuar todos esses processos (relaxação vibracional, difusão de portadores, etc...) até que emita a radiação. Esse tempo é conhecido como tempo de vida de fluorescência (ou tempo de decaimento de fluorescência). É importante notar que a emissão é um processo aleatório. Não serão todas as moléculas que irão emitir com $t=\tau$. Para um modelo monoexponencial simples, de acordo com a Equação 3, abaixo, 63% das moléculas irão emitir até tempo de $t=\tau$, enquanto 37% irão demorar mais do que τ .

$$I(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2)$$

Na Equação 2, a seguir, é determinado o tempo de vida (τ) em função de Γ e k_{nr} .

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{\text{nr}}} \quad (3)$$

2.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA E CARGA EM SISTEMAS ORGÂNICOS

A transferência de energia (ou o processo de migração de energia), no contexto da eletrônica orgânica, se refere ao processo foto-físico onde a energia de excitação presente em uma molécula é transferida para outra, podendo ser quimicamente igual ou diferente. O fenômeno da transferência de carga e/ou de energia é extremamente importante para o funcionamento de dispositivos, tais como OPVs, OLEDs e OFETs. Nesta seção serão

discutidos os fenômenos físicos presentes nesses processos, tal como a formação de estados interfaciais.

A transferência de energia (T.En.) ocorre quando uma molécula, no estado excitado, ao interagir com outra molécula, no estado fundamental, faz com que a última passe para o estado excitado. A molécula que está inicialmente excitada recebe o nome de Doadora, e a que vai para o estado excitado recebe o nome de Aceitadora. Para o caso das moléculas serem da mesma espécie química, temos:



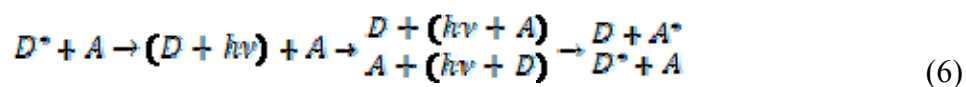
onde o símbolo * denota que a molécula está no estado excitado. Esse fenômeno recebe o nome de homotransferência. O fenômeno da transferência de energia entre moléculas de mesma espécie química também é conhecido na literatura como migração de energia. Quando as moléculas são quimicamente diferentes, e fica bem estabelecida a relação Doador-Aceitador (D-A), a transferência acontece dessa forma:



recebendo o nome de heterotransferência. Para que esse processo aconteça, é necessário que ocorra uma sobreposição, pelo menos parcial, do espectro de emissão do Doador com o espectro de absorção do Aceitador. A transferência de energia pode ser dividida em dois tipos: Radiativa e Não-Radiativa.

A transferência de energia radiativa acontece quando uma molécula A (ou até mesmo uma D) absorve um fóton emitido pela molécula D (inicialmente excitada), e é possível quando a distância entre as moléculas é maior do que o comprimento de onda da radiação emitida e quando existe uma sobreposição, pelo menos parcial, entre os espectros de absorção e emissão. No caso da transferência de energia não-radiativa, o processo é um pouco diferente, acontecendo sem a emissão de fótons.

A Transferência de energia radiativa pode ser descrita da seguinte maneira:



Inicialmente tem-se uma molécula (D) no estado excitado, que emite um fóton ($h\nu$) que pode ser absorvido pela molécula A (ou pela D), fazendo com que a molécula A (ou D) vá para o estado excitado.

Os tipos de T.En. radiativa e não radiativa levam a diferentes efeitos na emissão da molécula doadora. Essas diferenças permitem que os tipos de T.En. possam ser distinguidos quando são analisadas as medidas de fluorescência (e de tempo de decaimento de fluorescência) das amostras. As principais diferenças estão listadas na **Tabela 1**, a seguir.

Nota-se, na **Tabela 1**, que a T.En. radiativa leva à uma diminuição da fluorescência na região da emissão do doador. Esse efeito é conhecido como filtro interno. Quanto ao tempo de decaimento da fluorescência, são observadas algumas diferenças que dependem do tipo da T.En (radiativa ou não radiativa) e das moléculas que formam a amostra (homotransferência ou heterotransferência).

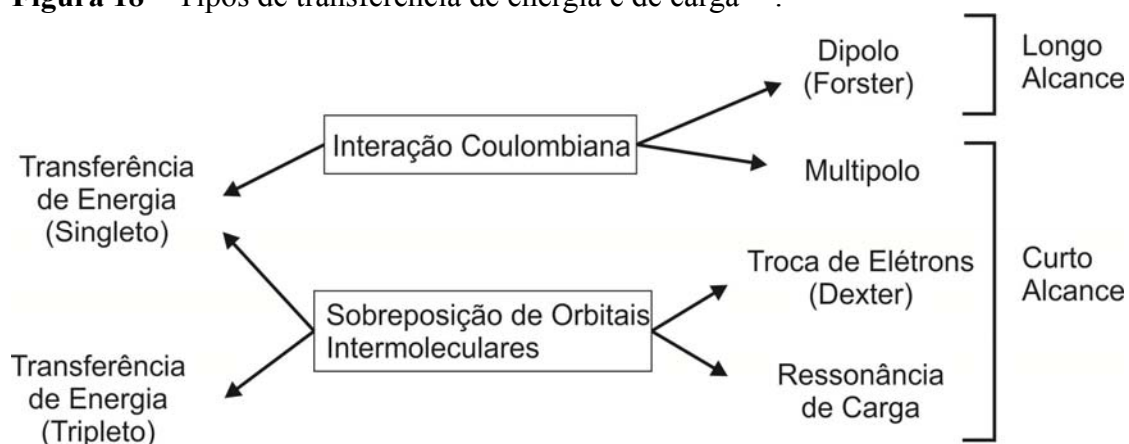
Tabela 1 – Efeito da transferência de energia nas características da emissão (Tabela adaptada da referência [13])

Características da Emissão	T.En. Radiativa	T.En. Não radiativa
Espectro de Fluorescência (Forma de Linha)	Modifica na região da sobreposição	Sem mudanças
Intensidade da Fluorescência	Decréscimo na região da sobreposição	Decréscimo pelo mesmo fator (não importa o λ_{em})
Tempo de Decaimento (PL)	Sem mudanças (heterotransferência) Mais Longo (homotransferência)	Mais Curto (heterotransferência) Sem Mudanças (homotransferência)

O tempo de decaimento (do doador) mais curto na heterotransferência não radiativa é explicado pelo fato de que é adicionado um canal (de transferência) além do canal de emissão, levando assim a uma diminuição do tempo de vida da emissão. Já para o caso do aumento do tempo de vida na homotransferência radiativa, é explicado pelo fato de que ocorrem sucessivas reabsorções e reemissões, resultando em um tempo mais longo na emissão que “escapa” da amostra.

A T.En. não radiativa pode acontecer a partir de diversos mecanismos, como mostrado na **Figura 18**, a seguir ^[13].

Figura 18 – Tipos de transferência de energia e de carga^[13].



Os tipos de T.En podem acontecer através de uma interação Coulombiana e/ou através de uma sobreposição de orbitais moleculares. A transferência de longo alcance ocorre através de interações Coulombianas por meio de interações do tipo dipolo-dipolo (Mecanismo Forster). Interações Coulombianas também podem levar, através de interações do tipo multipolos, à transferência de energia de curto alcance. Devido ao fato de que a sobreposição de orbitais moleculares necessita de uma grande aproximação entre as moléculas, esse tipo de interação somente leva à transferências de curto alcance, como a troca de elétrons (ou buracos) (Mecanismo Dexter) e a ressonância de carga. Outra informação importante é que somente a sobreposição de orbitais moleculares pode levar à transferência de energia (Singleto para Tripleto), enquanto a do tipo Singleto-Singleto pode ocorrer também através da interação Coulombiana.

A transferência de energia do tipo Forster^[29] pode ser descrita como uma transferência de energia de longo alcance que acontece através da interação eletromagnética do tipo dipolo-dipolo. A taxa de transferência Forster (k_F^{da}) é baseada em considerações clássicas e quânticas, e é dada por[13]:

$$k_F^{da} = k_D \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 = \frac{1}{\tau_D^0} \left[\frac{R_0}{r} \right]^6 \quad (7)$$

onde r é a separação entre o doador e o aceitador, k_D é a taxa de emissão e τ_D^0 o tempo de vida de emissão do doador (na ausência de transferência), R_0 é a distância crítica (conhecida como raio de Forster). O raio de Forster pode ser definido como a distância entre o doador e o aceitador quando a emissão espontânea (do doador) e a transferência de energia são igualmente prováveis ($k_i=k_d$). É interessante notar que a taxa de transferência Forster possui

dependência com o inverso da sexta potência da separação doador-aceitador. Resumindo esse processo, de acordo com Forster, a transferência de energia pode ser afetada por três fatores: i) Sobreposição dos espectros de emissão (doador) e de absorção (aceitador); ii) Distância doador-aceitador; iii) Orientação dos dipolos das moléculas doadoras e aceitadoras.

A transferência de energia do tipo Dexter possui uma natureza diferente da interação dipolo-dipolo apresentada anteriormente. Como uma interação de troca, é esperada uma dependência do tipo exponencial. A taxa de transferência Dexter é dada por^[13]:

$$k_F^{exc} = \frac{2\pi}{h} K J' \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \quad (8)$$

onde h é a constante de Planck, K é uma constante, r é a separação molecular, L é o raio de Bohr médio e J' é a integral que representa a sobreposição dos orbitais moleculares, e é dada por:

$$J' = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

com a seguinte condição de normalização:

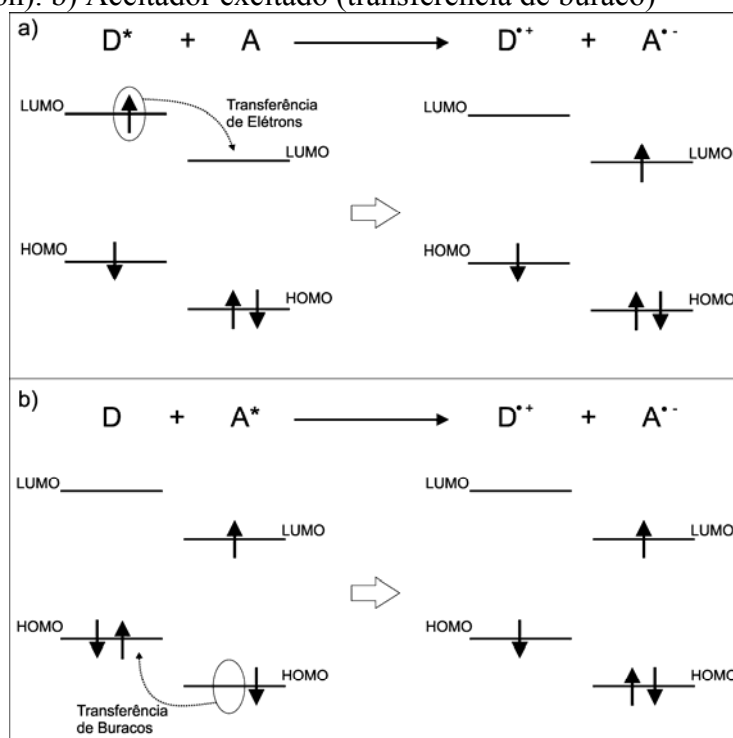
$$\int_0^{\infty} I_D(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \epsilon_A(\lambda) d\lambda = 1 \quad (10)$$

onde $I_D(\lambda)$ é a intensidade da fluorescência do doador e ϵ_A é o coeficiente de absorção molar do aceitador.

Um exemplo da transferência de carga é o fenômeno que acontece na separação de carga em uma célula fotovoltaica orgânica. Esse efeito também é conhecido como transferência de carga fotoinduzida, e recebe esse nome porque somente após a molécula absorver um fóton ela se torna apta a transferir carga. Esse fenômeno pode ser entendido como sendo a tendência do sistema (doador-aceitador) ir para o estado energeticamente mais baixo. Uma consequência desse tipo de transferência de carga é a extinção (pelo menos parcial) da fotoluminescência.

O diagrama apresentado na **Figura 19**, a seguir, ilustra esquematicamente essa reorganização das cargas quando um sistema D-A absorve um fóton, levando a molécula D (ou A) para o estado excitado.

Figura 19 – Transferência de carga fotoinduzida. a) Doador excitado (transferência de elétron). b) Aceitador excitado (transferência de buraco)



Os índices apresentados nas relações presentes nos diagramas da **Figura 19** representam: D – Molécula doadora; D^* - Molécula doadora no estado excitado; $D^{+\bullet}$ - Molécula doadora com excesso de carga positiva (o ponto representa o elétron que restou da ligação que foi quebrada quando houver a transferência da carga); A – Molécula aceitadora; $A^{\bullet-}$ – Molécula aceitadora com excesso de carga negativa. Na **Figura 19 a)**, a molécula doadora absorve um fóton, fazendo com que um elétron seja promovido para a banda LUMO, assim, devido ao degrau de potencial favorável para a transferência de carga, o elétron é transferido para a LUMO da molécula aceitadora. Na **Figura 19 b)**, a molécula aceitadora absorve um fóton, deixando um nível permitido de energia não ocupado na banda HOMO do aceitador, assim fazendo, pelo mesmo motivo anteriormente observado em a), com que o elétron da banda HOMO da molécula doadora seja transferido para o HOMO da molécula aceitadora. Nesse último caso, é conveniente definir a transferência de carga como a transferência do buraco. Essa descrição é equivalente, mas se torna mais representativa porque o portador responsável pela condução na banda HOMO é o buraco.

2.3.1 Excimer e Exciplex

Em sólidos moleculares formados a partir de diferentes tipos de moléculas (por exemplo: uma doadora D e uma aceitadora A), pode ocorrer a formação de estados bimoleculares. Estados bimoleculares surgem através da interação entre os estados excitados e fundamentais das moléculas ^[13]. Esses estados excitados podem ser gerados tanto opticamente (através da absorção de fótons) quanto eletricamente (através de injeção de portadores)^[17]. Quando essa interação ocorre entre moléculas quimicamente iguais recebe o nome de *excimer* e quando ocorre a partir da interação entre moléculas quimicamente diferentes é dado o nome de *exciplex*. O fenômeno de interação de estados excitados em um material que possui apenas uma espécie molecular (*excimer*) não será extensamente discutido nesse trabalho, isso porque o foco desse trabalho é o estudo das interações bimoleculares presentes em sistemas formados por blendas moleculares.

A formação do *exciplex* é um fenômeno foto-físico muito importante, e de grande interesse para implementação em dispositivos orgânicos emissores de luz, porque, a partir do controle de suas propriedades, é possível alterar (e controlar) a emissão em dispositivos OLED ^[18,21]. Basicamente o *exciplex* surge através da interação eletrônica que ocorre na interface de duas moléculas. O termo *exciplex* vem do Inglês: *excited-state complex*. O *exciplex* tem como origem a interação entre uma molécula no estado excitado com outra molécula, quimicamente diferente, no estado fundamental. A função de onda que representa a formação do *exciplex* é dada pela interação de duas espécies neutras e pode ser representada pela combinação linear das funções de onda dos estados possíveis ^[14,30]:

$$\Psi = c_1\Psi(D^* A) + c_2\Psi(D A^*) + c_3\Psi(D^+ A^-) + c_4\Psi(D^- A^+) + c_5\Psi(DA) \quad (11)$$

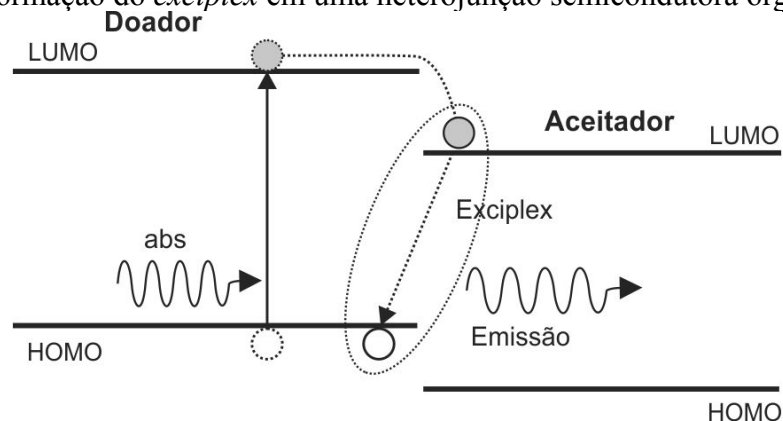
onde os dois primeiros representam a interação entre estados excitados, o terceiro e quarto representam estados de transferência de carga e o último representa a interação dos estados fundamentais, e os coeficientes ($c_{1,2,3,4,5}$) representam a contribuição relativa de cada estado. Uma restrição pode ser feita supondo que a interação entre os estados fundamentais de D e A pode ser desprezada, portanto:

$$\Psi = c_1\Psi(D^* A) + c_2\Psi(D A^*) + c_3\Psi(D^+ A^-) + c_4\Psi(D^- A^+) \quad (12)$$

Em geral, a formação de *exciplex* em moléculas com energia de *gap* similares é dominada pela transferência de carga, representados pelos termos 3 e 4 da Equação 12^[17,31].

O *exciplex* é geralmente observado em heterojunções semicondutoras do tipo II, ou seja, o alinhamento energético de acordo com a **Figura 20**, abaixo.

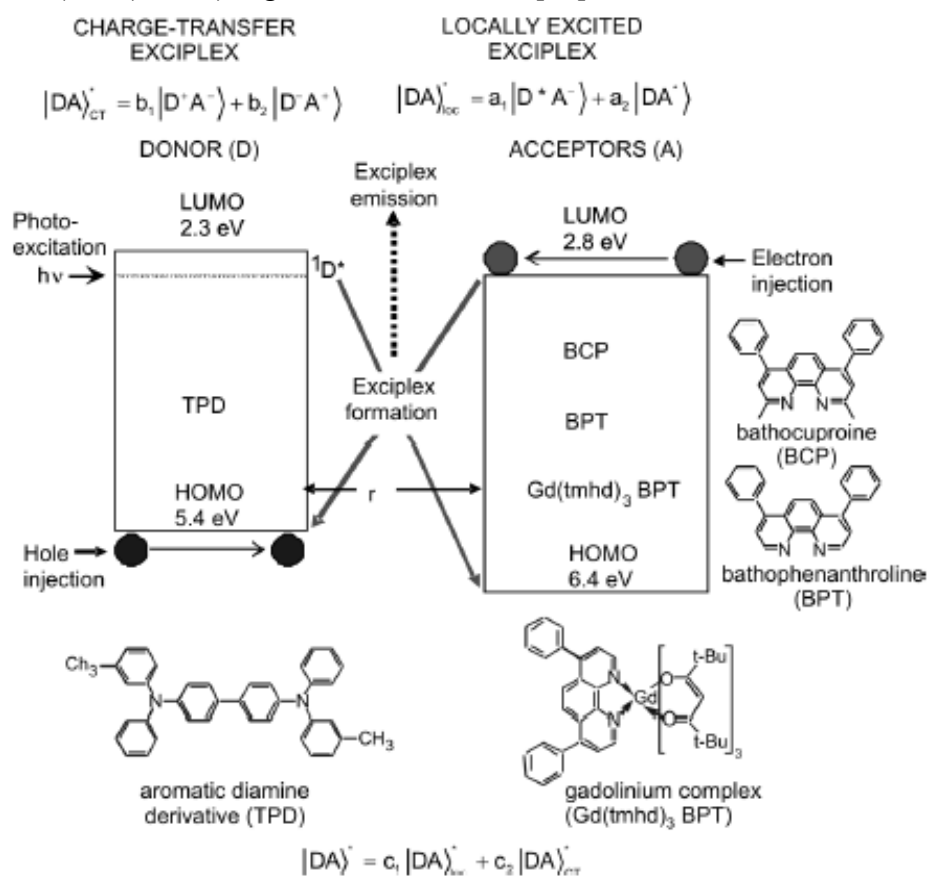
Figura 20 – Formação do *exciplex* em uma heterojunção semicondutora orgânica do tipo I.



Na **Figura 20** é mostrada a formação do *exciplex* onde o doador absorve um fóton, gerando um par elétron-buraco (através da promoção do elétron para a banda LUMO). A partir disso o elétron é transferido para o aceitador (degrau de potencial), e através da atração coulombiana entre os portadores (que estão em materiais diferentes) é formado o *exciplex*, que pode se recombinar emitindo um fóton. O comprimento de onda de emissão do *exciplex* depende do potencial de ionização (associado á posição em energia do HOMO) e da afinidade eletrônica (associada á posição em energia do LUMO) das moléculas doadoras e aceitadoras, e, para o caso apresentado na **Figura 20**, é dado pela diferença entre a posição em energia do LUMO do aceitador e o HOMO do doador, descontando a energia de interação coulombiana^[17,19]. As principais características fotofísicas do *exciplex* formado nessas condições são a emissão deslocada para o vermelho (em relação às emissões dos materiais que formam a heteroestrutura) e o longo tempo de vida.

Um exemplo de formação de *exciplex* através da excitação óptica (e elétrica) em uma heteroestrutura semicondutora orgânica é apresentado por Kalinowski^[17].

Figura 21 – Tipos de *exciplex* e seus mecanismos de formação através da excitação óptica e elétrica para um doador de elétrons (TPD) e três aceptores (BCP, BPT, Gd(tmhd)3BPT), figura retirada da Ref. [17].



Nesse exemplo é observada a formação do *exciplex* tanto por excitação óptica quanto por injeção de cargas. Kalinowski^[17] diferencia dois tipos de *exciplex*: o primeiro é denominado como *exciplex* por transferência de carga, e o segundo é denominado como *exciplex* localmente excitado (interação entre os estados excitados e fundamentais).

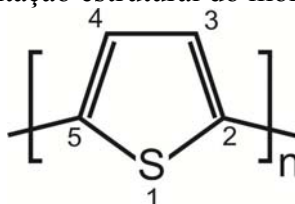
3 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste Capítulo serão apresentados os materiais utilizados na preparação das amostras estudadas nesta tese.

3.1 P3HT

O P3HT (Poli(3-hexiltiofeno)) é um polímero semicondutor que deriva de uma classe de polímeros heterocíclicos. Um composto heterocíclico é um composto cíclico que possui pelo menos dois átomos quimicamente diferentes. Dentro da química orgânica, geralmente um composto heterocíclico é formado pela substituição de um carbono por um heteroátomo. Os Politiofenos (PTs) representam uma classe de polímeros conjugados formados pela repetição de anéis formados por um átomo de Enxofre (S) e quatro átomos de Carbono (C), que é representado pela **Figura 22**, a seguir.

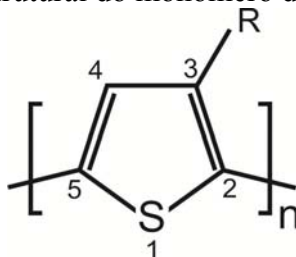
Figura 22 – Representação estrutural do monômero do Politiofeno.



Observa-se que, no monômero do Tiofeno, existe uma alternância de ligações simples (σ) e duplas ($\sigma + \pi$), entre os átomos de carbono (2, 3, 4 e 5), dando o caráter conjugado ao polímero.

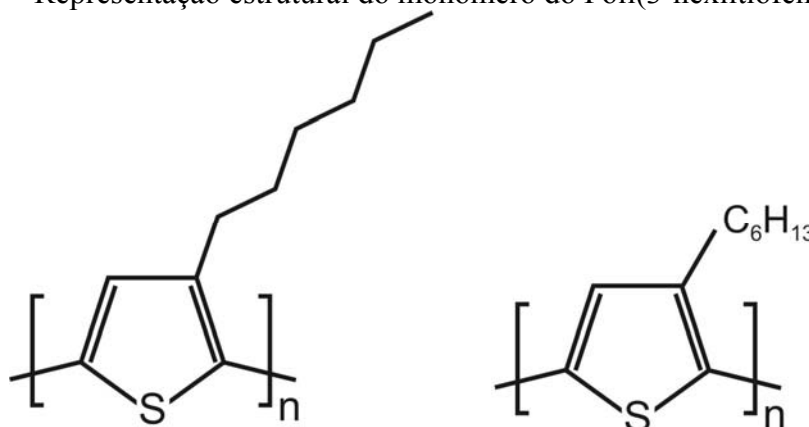
Os PTs são condutores, após dopagem, e possuem uma excelente estabilidade ambiental, mas possuem uma desvantagem, que é a sua solubilidade. Só são solúveis em soluções misturadas do tipo trifluoreto de arsênio e pentafluoreto de arsênio ^[32]. Esse problema foi resolvido em meados da década de 1980, com a síntese dos primeiros poli-alquiltiofenos (PAT) [33]. Os PAT, ou melhor, os P3ATs são poli-alquiltiofenos onde um radical alquil ($R=C_nH_{2n+1}$) é colocado na posição 3 em relação ao heteroátomo, como mostrado na **Figura 23**, a seguir.

Figura 23 – Representação estrutural do monômero do Poli(3-alkiltiofeno) (P3AT).



Esses derivados de PTs possuem uma alta condutividade e a presença das cadeias laterais do tipo alquil possibilita a sua solubilidade na maior parte dos solventes orgânicos. Nesse presente trabalho foi utilizado um P3AT, onde a cadeia alquil possui seis carbonos, e é conhecido como Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). A estrutura do seu monômero é mostrada na **Figura 24**, a seguir.

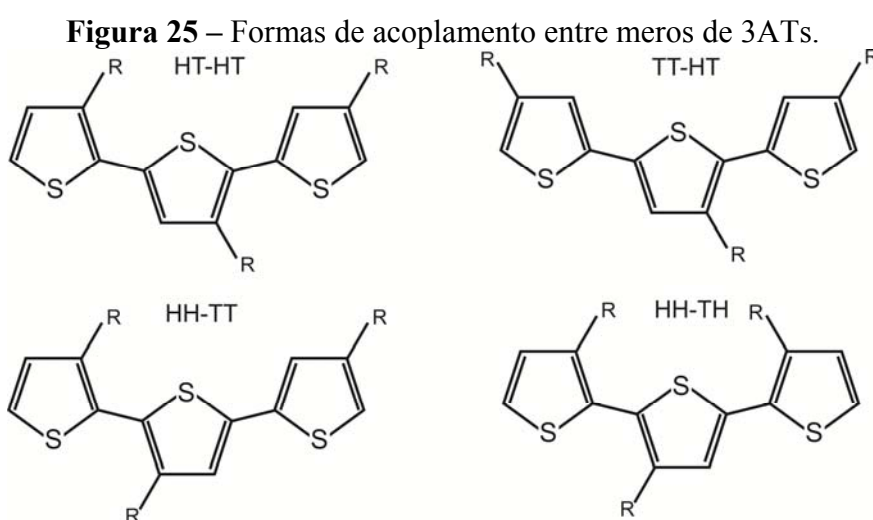
Figura 24 – Representação estrutural do monômero do Poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).



Os Politiofenos podem ser sintetizados basicamente de duas maneiras diferentes: quimicamente e eletroquimicamente. A síntese química de um P3AT, de acordo com McCullough ^[34,35], pode ser realizada de diversas maneiras. A rota química conhecida como *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Polymerization* relatada por McCullough produz homopolímeros de 3-alkiltiofenos com regioespecificidade randômica, solúveis, para cadeias alquílicas maiores que a do butil, na maior parte dos solventes orgânicos. Outro método de polimerização, proposto por Sugimoto ^[36], se mostra como um método muito simples. É conhecido como método de polimerização FeCl_3 , e é possível de ser realizado a temperatura ambiente e sob condições experimentais simples. Os P3ATs podem ser sintetizados eletroquimicamente pela oxidação do monômero do 3AT. A síntese eletroquímica pode ser realizada através de diversas técnicas eletroquímicas. Através da voltametria cíclica, Therézio

[37] sintetiza o P3OT. Outra técnica eletroquímica que pode ser utilizada é a cronocoulometria [38], que permite o controle da carga do filme, levando indiretamente ao controle da espessura.

Quanto às propriedades estruturais, os PTs substituídos (P3ATs) podem ser classificados de acordo com o acoplamento entre os meros (conectados entre si nas posições dois e cinco do anel). Olhando para a assimetria do 3AT, é possível realizar três acoplamentos diferentes: Cabeça-Cauda (HT), Cabeça-Cabeça (HH) e Cauda-Cauda. Essas três formas de se combinarem podem levar a quatro combinações diferentes. Esses acoplamentos são mostrados na **Figura 25** a seguir.



A regioregularidade de um polímero significa que cada unidade de repetição do polímero possui a mesma forma isomérica. Na **Figura 25**, temos um exemplo de um oligômero regioregular que apresenta a repetição do acoplamento cabeça-cauda (HT-HT).

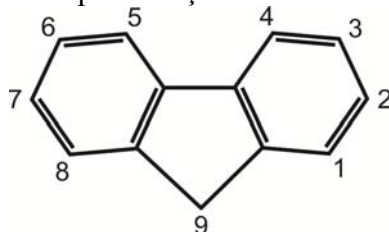
Uma propriedade eletrônica importante é a energia dos orbitais HOMO e LUMO. Na literatura é possível encontrar vários pares de valores. O método comumente utilizado para a obtenção desses valores é através da determinação dos potenciais de oxidação e redução utilizando técnicas eletroquímicas. Alguns exemplos de valores encontrados são: (Veldman e colaboradores^[39]) $E_{\text{HOMO}} = - 5,08 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = - 3,17 \text{ eV}$; (Gong e colaboradores^[5]) $E_{\text{HOMO}} = 4,90 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = - 3,00 \text{ eV}$; (Zhao e colaboradores^[40]) e (Irwin e colaboradores^[41]) $E_{\text{HOMO}} = - 5,0 \text{ eV}$ e $E_{\text{LUMO}} = - 3,0 \text{ eV}$. Quanto à mobilidade, é observada uma ambipolaridade na condução, sendo a mobilidade de buracos maior do que a de elétrons. Choulis e colaboradores^[42] apresentam valores para as mobilidades de buracos ($3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e elétrons ($1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Da classe dos P3ATs, o material que possui mais aplicações é o P3HT, podendo ser utilizado na confecção de transistores de efeito de campo (OFET) [43] e principalmente na produção de células solares (OPV) onde a camada ativa é formada por uma heterojunção em volume a partir da mistura do P3HT e do PCBM (fulereno funcionalizado) [44].

3.2 PFO-DMP

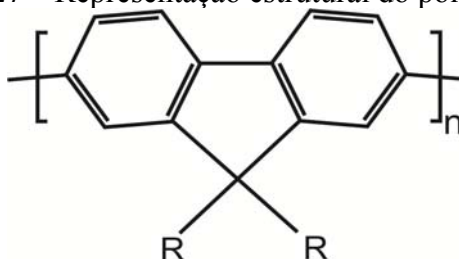
Os polifluorenos representam uma classe de polímeros conjugados, onde cada mero é formado pela combinação de dois benzenos. Esse polímero pode ser utilizado na preparação de dispositivos orgânicos, principalmente em OLEDs. Na Figura 26, abaixo, é mostrada a representação estrutural do fluoreno, que é um hidrocarboneto aromático policíclico.

Figura 26 – Representação estrutural do fluoreno.



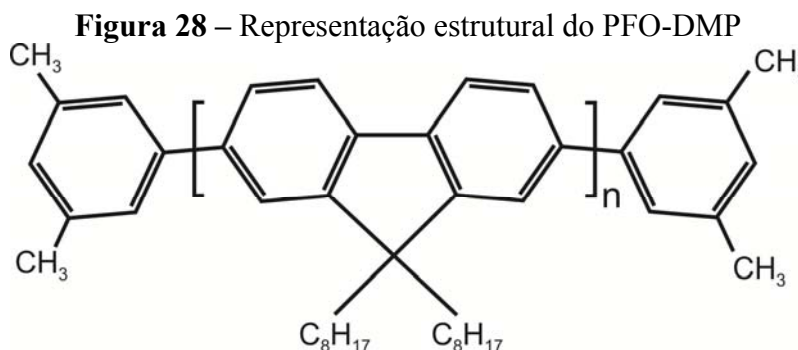
Para que a solubilidade seja aumentada, é necessária a funcionalização da molécula, que é realizada, geralmente, adicionando radicais (ligados no carbono da posição 9, **Figura 26**). Na **Figura 27**, está representada a estrutura de um polifluoreno funcionalizado.

Figura 27 – Representação estrutural do polifluoreno.



Vários tipos de radicais podem ser utilizados, dependendo da finalidade desejada para o material. No trabalho realizado nessa tese foi utilizado o PFO-DMP (Poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil) “encapado” com dimetilfenil). Nessa molécula, o radical (R, na

Figura 27) utilizado foi o octil, e para “encapar” a molécula, foram utilizados dois radicais dimetilfenil. A estrutura do monômero do PFO-DMP é mostrada na **Figura 28**, a seguir.



Para o PFO, são encontrados na literatura os seguintes valores da posição em energia das bandas HOMO e LUMO: $E_{HOMO}^{PFO} = -5.6 \text{ eV}^{[45]} / -5.8 \text{ eV}^{[46]}$ e $E_{LUMO}^{PFO} = -2,5 \text{ eV}^{[45]} / -2.6 \text{ eV}^{[46]}$.

O PFO pode apresentar três fases cristalinas à temperatura ambiente: Fase nemática, fase α e fase β ^[47,48]. Vários fatores podem contribuir para a formação de cada fase. A fase β possui uma estrutura conformacional mais plana do que a nemática e a α , e essas mudanças estruturais acarretam mudanças elétricas^[49] e fotofísicas. A fase β é caracterizada principalmente por uma banda de absorção característica em 433 nm e uma fotoluminescência deslocada para o vermelho (em relação às outras fases)^[50]. A fase nemática e a fase α podem ser obtidas através de um resfriamento mais rápido ou mais lento, respectivamente, após a realização de um *annealing*. Já para a fase β , geralmente é necessário um tratamento adicional, que pode ser feito resfriando até uma temperatura de 80K e reaquecendo para a temperatura ambiente, ou através de um tratamento através da exposição do filme à vapores de solventes^[51]. Em alguns casos, filmes sem ser previamente tratados podem apresentar alguma quantidade de moléculas na fase β .

A degradação térmica, como na maioria dos polímeros semicondutores, desempenha um papel importante na fotofísica dos polifluorenos. As mudanças estruturais causadas pela degradação térmica levam a mudanças significativas em suas propriedades ópticas. Existem vários trabalhos na literatura que tratam da degradação térmica dos polifluorenos^[52,53], e abordam principalmente a aparição de uma banda de emissão na região do verde^[53,54,55]. Essa banda verde é caracterizada por uma emissão alargada e com um tempo de vida longo (em comparação com a emissão via singleto) e pode aparecer em diferentes métodos de síntese, deposição e manuseamento das amostras^[56]. Essa emissão pode ser

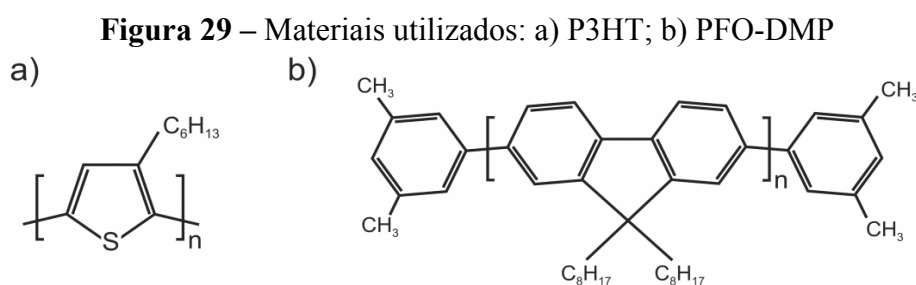
atribuída à emissão via excimer da fluorenona/fluorenona, à emissão dos produtos da oxidação da fluorenona, e à emissão de agregados^[56]. A maior parte dos trabalhos atribui a emissão verde somente à fluorenona. A formação da fluorenona acontece na presença de oxigênio, e é explicada pela substituição das cadeias alquílicas, ligadas ao carbono 9, por um átomo de oxigênio através de uma ligação dupla (C=O) ^[52]. A substituição do radical alquil por um átomo de oxigênio, formando uma carboxila, é intensificada com o aumento da temperatura, fazendo assim a degradação térmica uma causa da aparição dessa nova banda.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Na seção 4.1 serão mostrados os detalhes da preparação da solução e deposição dos polímeros. Na seção 4.2 serão descritas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho: Absorbância UV-Vis, Fotoluminescência, Tempo de Decaimento de PL, Microscopia Confocal de Fluorescência e Elipsometria de Emissão.

4.1 AMOSTRAS: PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E DEPOSIÇÃO DOS FILMES

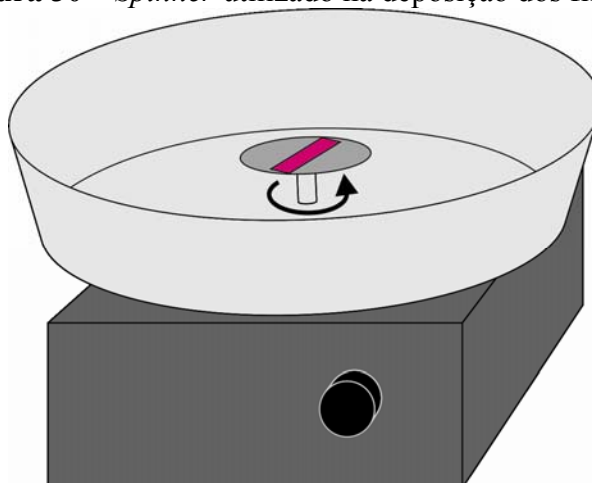
Os materiais utilizados, discutidos no Capítulo 3, foram o P3HT da Aldrich, e o PFO-DMP da Lumtec, onde os monômeros são mostrados na **Figura 29** a) e b), respectivamente.



Todas as amostras foram depositadas utilizando soluções com concentração de 10 mg/mL do polímero diluído em Diclorobenzeno (DCB). Foram depositadas amostras com um único polímero (PFO-DMP e P3HT) e também amostras de blendas PFO-DMP:P3HT (D:A) com as seguintes concentrações em massa de P3HT: 5%, 10% e 20%.

As soluções contendo os polímeros foram depositadas sobre lâminas de vidro. As lâminas foram previamente lavadas no ultra-som utilizando a seguinte metodologia: 15 min em acetona + 15 min em álcool isopropílico.

Figura 30 – *Spinner* utilizado na deposição dos filmes.



Todos os filmes foram depositados por *Spin-Coating*. O *spinner* utilizado é mostrado na **Figura 30**, e possui um sistema que controla a velocidade de rotação. As amostras foram depositadas em atmosfera ambiente, com velocidade de rotação do *spinner* de 800 rpm durante 60 segundos. O *annealing* foi realizado à temperatura ambiente em condição de vácuo por pelo menos 2h.

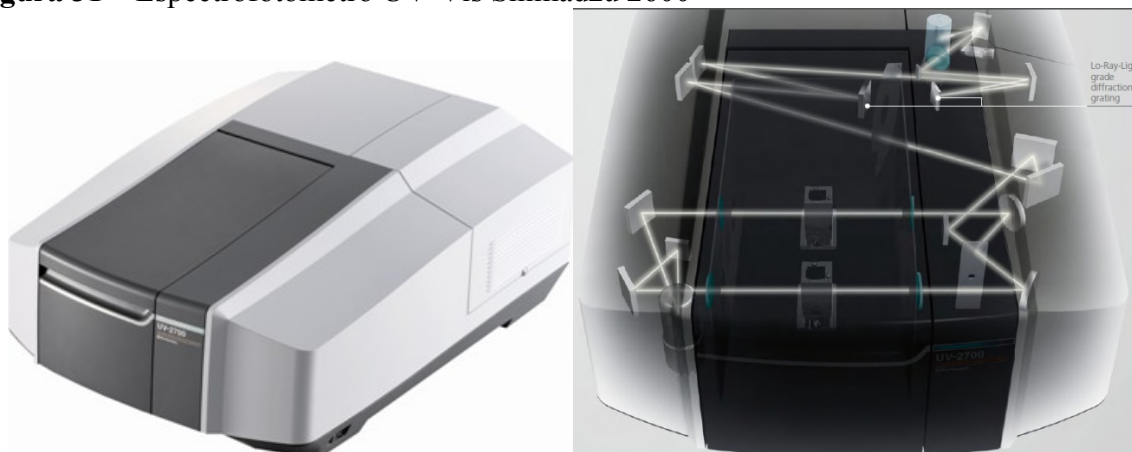
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA

Nas seções seguintes serão apresentados os equipamentos e as técnicas experimentais utilizadas para a realização das medidas presentes nessa tese.

4.2.1 Absorção UV-Vis

As medidas de absorção (UV-Vis) foram realizadas utilizando o espectrofotômetro de UV-Vis da Shimadzu (modelo UV-Vis 2600). As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Multiusuários PROPPG-UEL. Esse equipamento é mostrado na **Figura 31**, a seguir.

Figura 31 – Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu 2600



É necessário deixar claro que a medida realizada é uma medida de transmissão (ou melhor, de transmitância), onde se mede a intensidade da radiação que atravessa a amostra (I) e a intensidade da radiação incidente (I_0), assim, fazendo a razão entre essas intensidades, é obtida a transmitância, que é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13)$$

A intensidade transmitida varia com a distância (l) que a radiação percorre (na amostra em questão) de acordo com a Eq. 14, a seguir:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (14)$$

Essa equação é conhecida como Lei de Beer-Lambert, onde ϵ é o coeficiente de absorção molar e c é a concentração molar. A partir disso pode se definir a absorbância (A) como:

$$A = \epsilon c l \quad (15)$$

Assim, substituindo a Eq. 15 na Eq. 14 e isolando A , é obtida a relação:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (16)$$

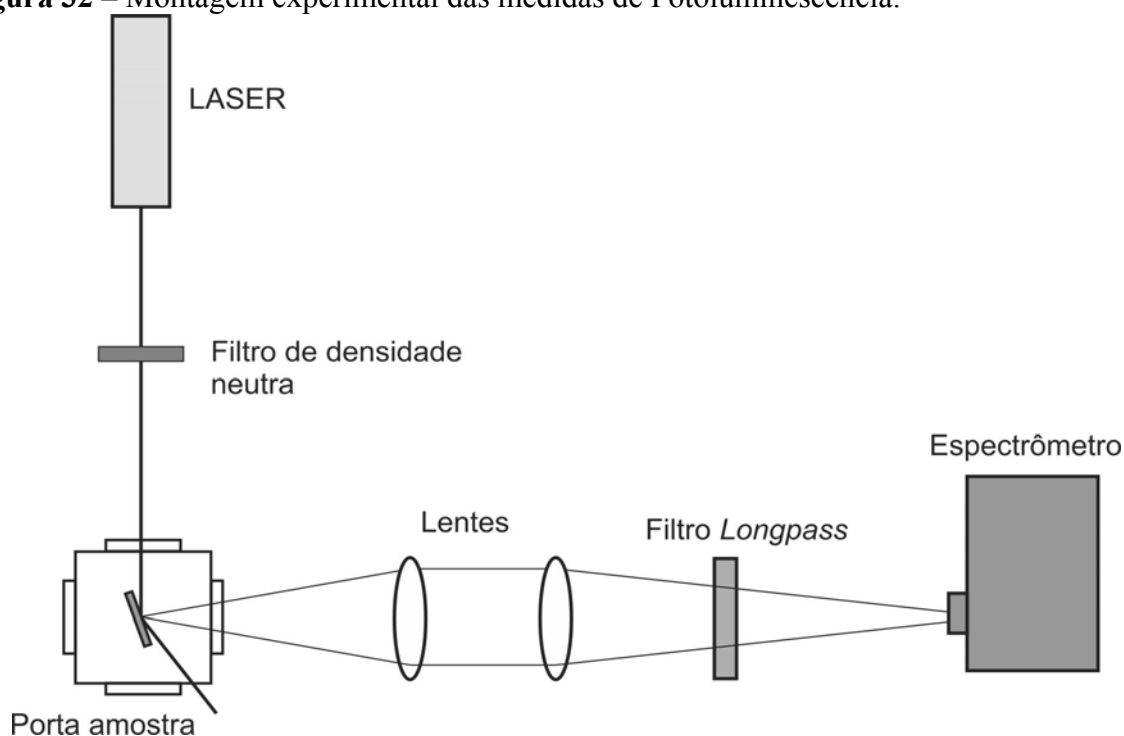
Experimentalmente, a medida realizada é de transmitância, e a absorbância é obtida através do cálculo desse logaritmo. Outra consideração fundamental que deve ser feita é que a radiação refletida não é levada em conta; assim é necessário que a reflexão da

radiação incidente não seja considerável (<5%) para que os resultados obtidos sejam confiáveis.

4.2.2 Fotoluminescência

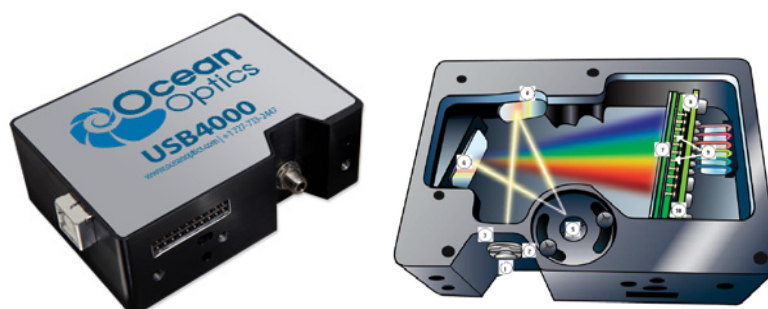
As medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina. A montagem experimental é descrita com o auxílio do diagrama apresentado na **Figura 32**, abaixo.

Figura 32 – Montagem experimental das medidas de Fotoluminescência.



Nas medidas apresentadas nesse trabalho foram utilizados dois lasers diferentes: Um laser de diodo com emissão em 405 nm e uma linha do laser de argônio (Ar^+) em 488 nm. Foram utilizados filtros de densidade neutra para atenuar a intensidade do laser. As amostras eram mantidas em vácuo dentro de um criostato. Para as medidas com variação de temperatura foi utilizado um sistema de resfriamento equipado com um circuito fechado de Hélio, permitindo que a temperatura mínima fosse próxima a 10K. Foram utilizadas lentes para coletar a luz emitida e projetar no espectrômetro. Entre as lentes e o espectrômetro foi utilizado um filtro *longpass* com o objetivo de “barrar” a luz espalhada pelo laser, permitindo que a radiação que entre no espectrômetro seja proveniente da emissão da amostra. O espectrômetro utilizado foi um Ocean Optics USB4000, que é mostrado na **Figura 33**, abaixo.

Figura 33 – Espectrômetro Ocean Optics USB4000.

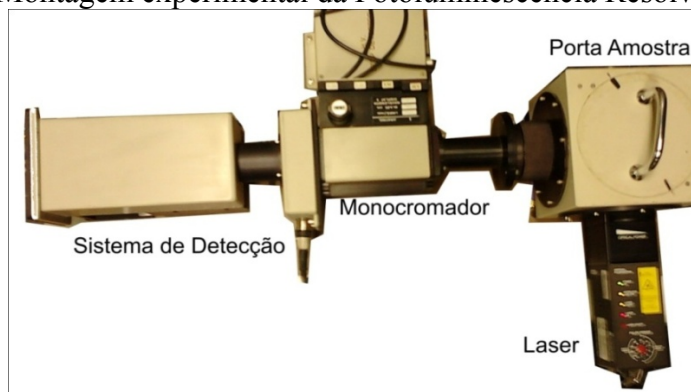


4.2.3 Medidas de Tempo de Decaimento de Fotoluminescência (Fluorescência)

As medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência foram realizadas na Unicamp (Campinas - São Paulo), com a colaboração da Prof. Dra. Tereza Atvars.

O sistema de fotoluminescência resolvida no tempo utilizado nas medidas (FL Edimburg Instruments) é apresentado na Figura 34, a seguir:

Figura 34 – Montagem experimental da Fotoluminescência Resolvida no Tempo.



Esse sistema é composto por um Laser, uma câmara onde é colocada a amostra, monocromador (Rede de difração de 1200 linhas/mm, com *blaze* em 450 nm e fendas de 1 mm) e um sistema de detecção equipado com um detector MCP (“*Micro Channel Plate*”). Os lasers utilizados (da Edimbur Instruments) foram os seguintes: (EPL405) emissão em 405 nm com período de repetição do pulso de 200 nanosegundos e largura do pulso de 90 picosegundos; e (EPL485) emissão em 485 nm com período do pulso de 200 nanosegundos e largura de 105 pico seg.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência resolvida no tempo em todas as amostras (formadas por um único polímero e pelas blendas), e através dos resultados

dessas medidas foram realizados ajustes exponenciais para determinar e discriminar os tempos de vida dos decaimentos radiativos.

Todos os ajustes foram realizados utilizando o programa de ajuste da *Edinburgh Instruments* (FAST 900), utilizando 3 exponenciais, de acordo com a Eq. 17 ^[57]:

$$R(t) = \sum_{i=1}^n B_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (17)$$

Onde $R(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, B_i é o fator pré-exponencial que representa a amplitude da exponencial, τ_i é o tempo de vida característico do modelo exponencial suposto (Para um modelo de decaimento exponencial simples, τ é o tempo que leva para que a amplitude caia para 37% de seu valor inicial ($1/e = 0,3675$)), f_i é um parâmetro formado pela combinação dos dois parâmetros de ajuste, e representa a fração da intensidade de fluorescência, e é dado por ^[57]:

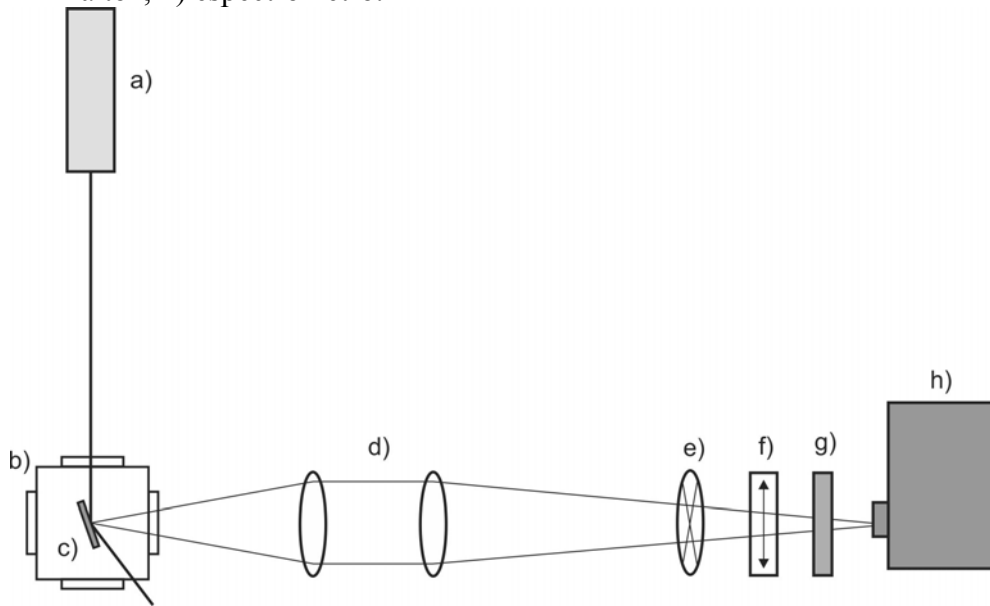
$$f_k = \frac{B_k \tau_k}{\sum_{i=1}^n B_i \tau_i} \cdot 100\% \quad (18)$$

4.2.4 Elipsometria de Emissão

Assim como as medidas de PL, as medidas de elipsometria também foram realizadas no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica. A montagem experimental da elipsometria de emissão consiste basicamente em uma fonte de luz polarizada na vertical (laser 405 nm), usada para excitar uma amostra que absorve e reemite a radiação (fluorescência), um espectrômetro, e demais componentes ópticos, como mostrado na **Figura 35**. A luz emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes, passa por um defasador “quarto de onda” (componente óptico que atrasa o campo elétrico da radiação em 1/4 de comprimento de onda) e por um polarizador (vertical), antes de ser analisada pelo detector (espectrômetro CCD).

Figura 35 – Montagem experimental da técnica de elipsometria de emissão: a) Laser polarizado; b) criostato; c) porta-amostra; d) lentes coletoras; e) goniômetro

com lâmina quarto de onda; f) polarizador linear (analisador); g) filtro “passa alto”; h) espectrômetro.



O experimento consiste em rodar a lâmina quarto de onda em 360 graus (geralmente com passo de 10 graus), e analisar a intensidade de luminescência sobre o pico de emissão em função do ângulo do defasador. Através do ajuste são obtidos os parâmetros de Stokes, que descrevem a intensidade total da luz (S_0), a intensidade de luz com polarização linear horizontal (+) ou vertical (-) (S_1), com polarização linear $+45^\circ$ ou -45° (S_2), e a intensidade de luz com polarização circular à direita ou esquerda contida num feixe (S_3).

A Equação 19, a seguir, é utilizada no ajuste dos dados de intensidade de PL (para um dado comprimento de onda) em função do ângulo de rotação do defasador quarto de onda ^[58].

$$I(\theta) = \frac{1}{2[A + B \cdot \sin(2\theta) + C \cdot \cos(4\theta) - D \cdot \sin(4\theta)]} \quad (19)$$

Os parâmetros A, B, C e D estão relacionados com os parâmetros de Stokes da seguinte maneira ^[58]:

$$S_0 = A - C \quad S_1 = -2 \cdot C \quad S_2 = 2 \cdot D \quad S_3 = B \quad (20)$$

A partir dos parâmetros de Stokes podemos obter o grau de polarização total (P), que é definido como:

$$P = \frac{I_{pol}}{I_{total}} = \frac{(S_1^2 + S_2^2 + S_3^2)^{\frac{1}{2}}}{S_0} \quad (21)$$

onde I_{pol} é a soma da intensidade das componentes polarizadas e I_{total} é a intensidade total. Também é possível determinar as porcentagens de luz polarizada na direção vertical (+, a mesma direção de polarização do Laser) ou horizontal (-) (S_1/S_0); + 45° e - 45° (S_2/S_0); e circularmente polarizada no sentido horário (+) e anti-horário (-) (S_3/S_0).

4.2.5 Microscopia Confocal de Fluorescência

As medidas de Microscopia Confocal de Fluorescência foram realizadas na Unicamp (Campinas - São Paulo), assim como as medidas de tempo de decaimento de fotoluminescência, com a colaboração da Prof. Dra. Tereza Atvars. O equipamento utilizado foi o Leica TCS SP5, utilizando como fonte de excitação o Laser em 514 nm e, para o caso das medidas mostradas nessa tese, a detecção fixada na faixa de 550-750 nm. A **Figura 36** a seguir mostra o equipamento utilizado.

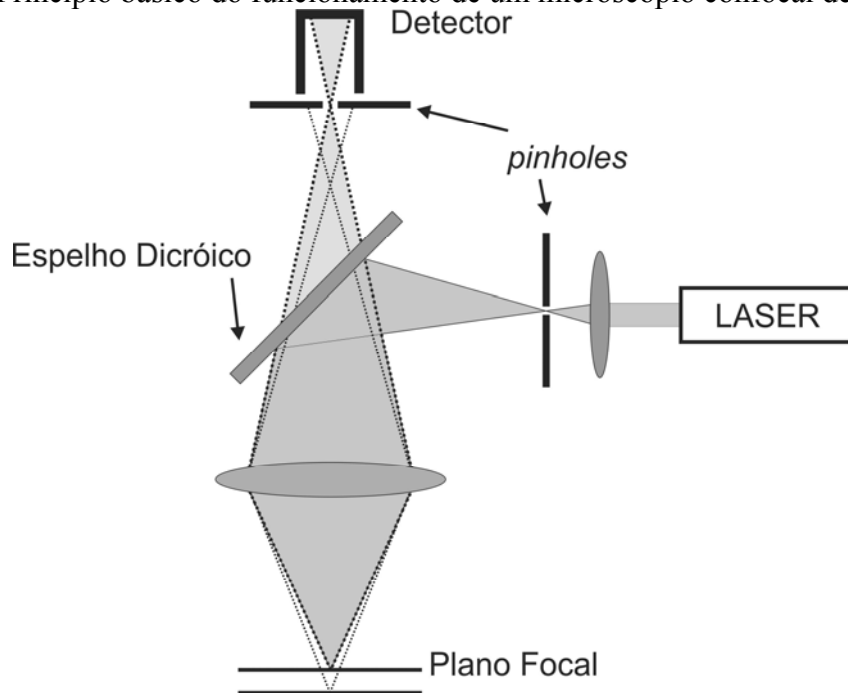
Figura 36 – Microscópio Confocal de Fluorescência Leica TCS SP5.



O microscópio confocal de fluorescência permite que seja feita uma caracterização morfológica a partir da radiação emitida pelas moléculas que formam a amostra. Também é possível realizar uma caracterização espectroscopia com resolução espacial. A alta resolução espacial desse microscópio, que permite a caracterização a nível molecular, é obtida a partir da eliminação da radiação proveniente de outros planos focais

através de utilização de pequenas aberturas (*pinholes*). Na Figura 37, abaixo, é mostrado um diagrama que ilustra o princípio básico do funcionamento de um microscópio confocal de fluorescência.

Figura 37 – Princípio básico do funcionamento de um microscópio confocal de fluorescência.



A configuração óptica básica de um microscópio confocal, como mostrado na Figura 37, tem como objetivo principal a eliminação da radiação proveniente da amostra (fluorescência) que está fora do plano focal da excitação. Esse objetivo é alcançado através dos *pinholes* que, através do bloqueio da radiação indesejada, irão aumentar a definição da imagem com o custo de uma diminuição significativa da intensidade do sinal.

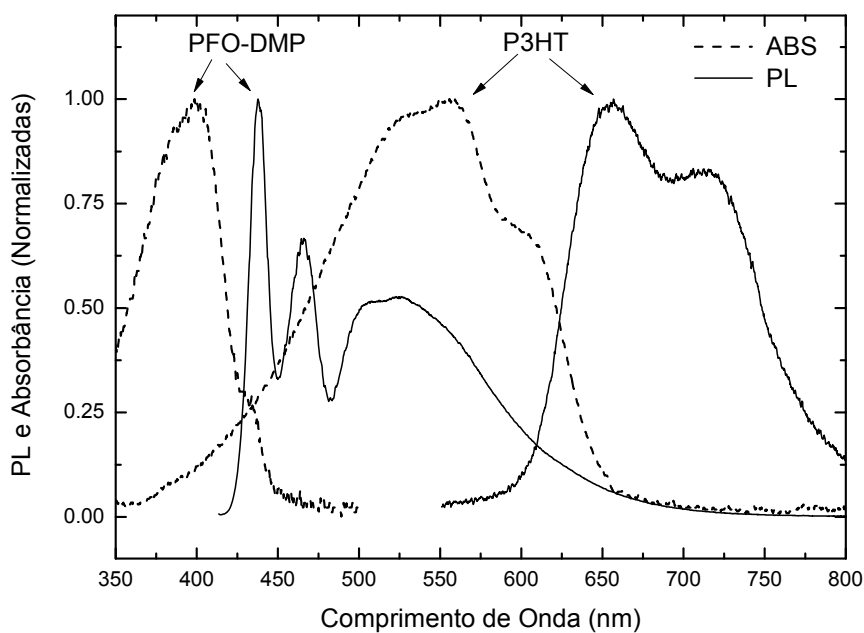
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo primeiramente serão mostrados os resultados das medidas de absorvância, fotoluminescência, tempo de decaimento de fluorescência, elipsometria de emissão e microscopia confocal de fluorescência. Após apresentar as medidas, será realizada a análise das mesmas, seguida da discussão dos principais resultados.

5.1 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DO PFO-DMP E DO P3HT

As medidas de absorvância por transmissão (UV-Vis) e de fotoluminescência (excitação com Laser em 405 nm), normalizadas, das amostras com único polímero são apresentadas na **Figura 38**, abaixo.

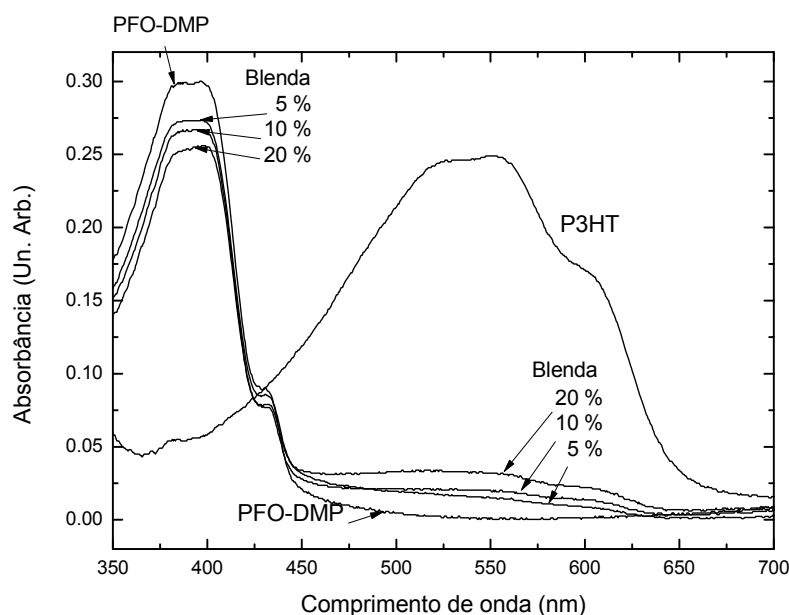
Figura 38 – Espectros de absorvância (linhas pontilhadas) e PL (linhas cheias) das amostras de PFO-DMP e P3HT.



5.2 MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA E FOTOLUMINESCÊNCIA DAS BLENDA PFO-DMP:P3HT

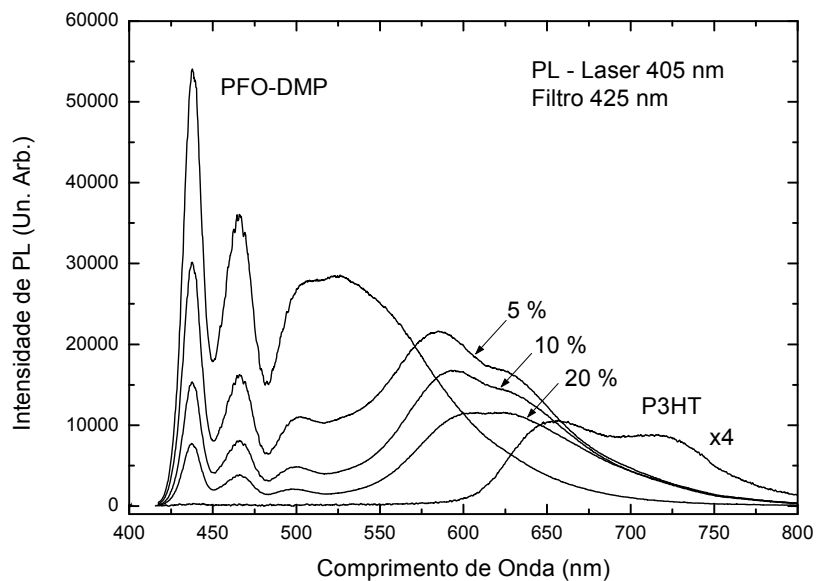
As medidas de absorvância das amostras das blendas e dos polímeros são mostradas na Figura 39, a seguir. Essas medidas foram obtidas no Laboratório de Espectroscopia Multiusuário – PROPPG da Universidade Estadual de Londrina.

Figura 39 – Medidas de absorvância das amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT



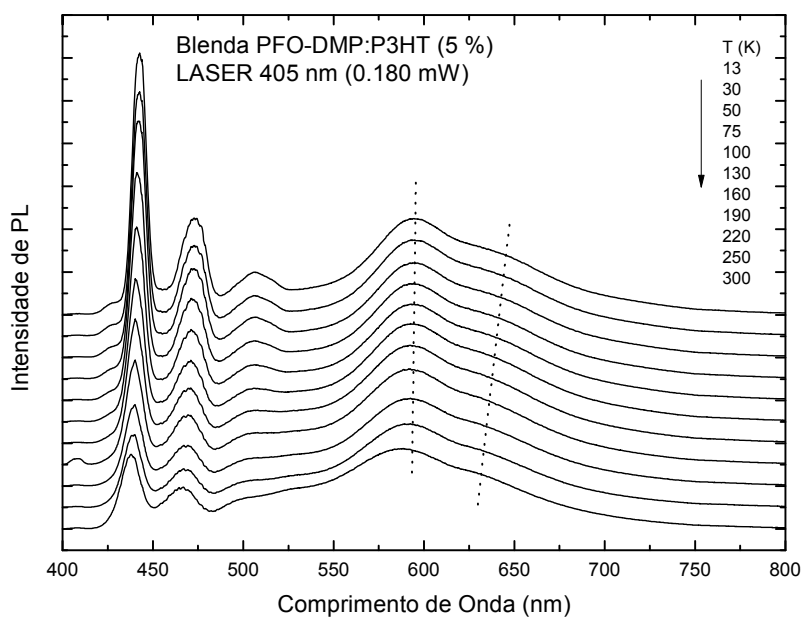
As medidas de fotoluminescência nas blendas foram realizadas sob as seguintes condições: temperatura ambiente, vácuo no criostato, excitação em 405 nm (Laser) com potência de excitação $150 \mu\text{W}$, e são apresentadas na **Figura 40**, a seguir. Na **Figura 40** também são mostrados os espectros de PL dos homopolímeros (PFO-DMP e P3HT). Também foram feitas amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT com a concentração do P3HT de 1 e 2,5 %, com o objetivo de verificar o aumento da emissão (na região entre 550 e 600 nm) observados nos espectros de PL das amostras de 20, 10 e 5 %. O resultado obtido não foi bom e os espectros de PL se aproximaram muito da emissão do PFO-DMP sozinho. Assim, a partir daqui só serão analisadas as amostras de 5, 10 e 20 % de P3HT nas blendas.

Figura 40 – Espectro de fotoluminescência das blendas PFO-DMP:P3HT.



Para a amostra de blenda de PFO-DMP:P3HT (5%) foi realizada a variação de temperatura (16 à 300 K), e os espectros são mostrados na **Figura 41**, abaixo.

Figura 41 – Espectros de fotoluminescência com variação de temperatura da blenda PFO-DMP:P3HT com 5% do aceitador.

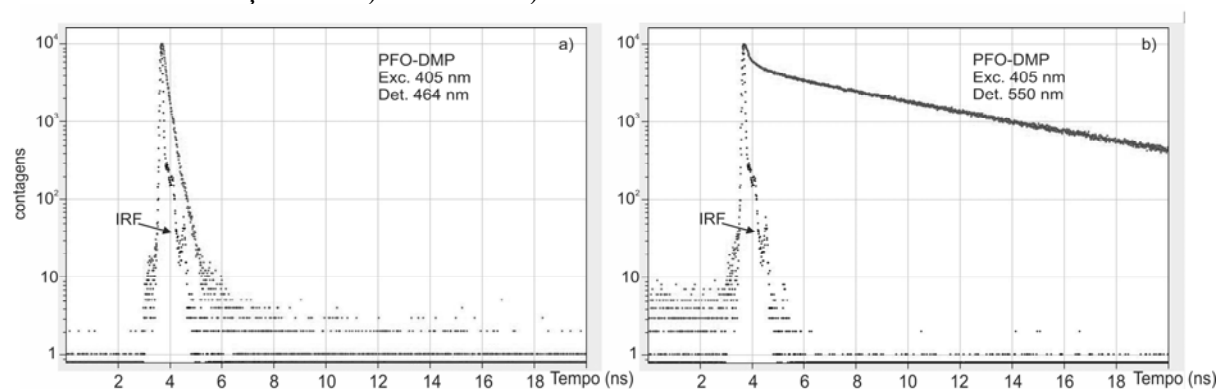


5.3 MEDIDAS DE TEMPO DE DECAIMENTO DE FOTOLUMINESCÊNCIA

A seguir serão apresentadas as medidas dos tempos de decaimento de fotoluminescência para as amostras de homopolímero (PFO-DMP e P3HT) e para as blends.

Na **Figura 42** são mostradas as medidas referentes à amostra de PFO-DMP. No mesmo gráfico é mostrada a medida de decaimento para o *laser* espalhado (IRF – “Instrument Response Function”).

Figura 42 – Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP com excitação em 405 nm e detecção em: a) 464 nm e b) 550 nm



Os valores dos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 1 e 2, a seguir.

Tabela 2 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 42 a) (Emissão em 464 nm da amostra de PFO-DMP).

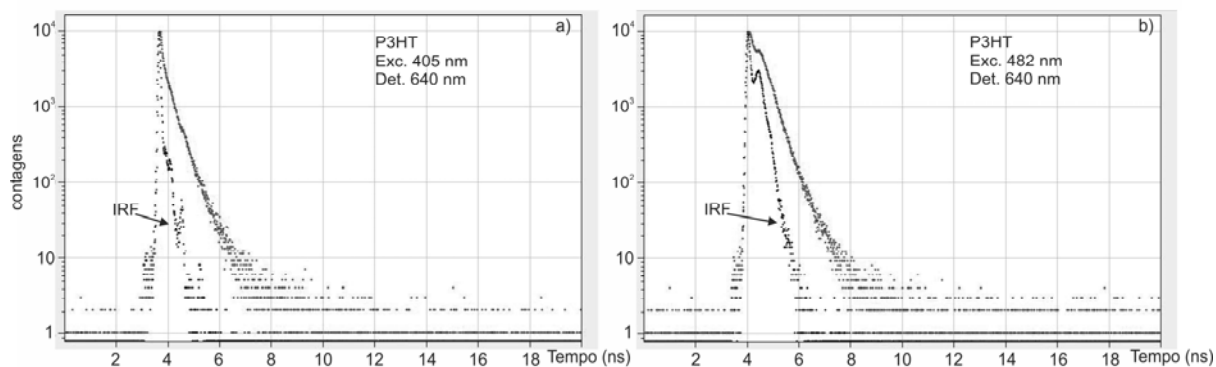
	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0927	0,0033	30,967	193,972	0,078	0,488
2	0,0851	0,0040	65,403	35,689	0,180	0,090
3	0,0010	0,0001	3,630	0,550	0,815	0,048

Tabela 3 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 42 b) (Emissão em 550 nm da amostra de PFO-DMP).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0883	0,0010	3,905	4,683	0,125	0,148
2	0,0136	0,0003	5,373	0,267	1,115	0,029
3	0,0372	0,0001	90,722	0,324	6,886	0,004

Na **Figura 43**, a seguir, são apresentadas as medidas referentes à amostra de P3HT.

Figura 43 – Medidas de decaimento da amostra de P3HT com: a) Excitação em 405 nm e detecção em 640nm; b) Excitação em 485nm e detecção em 640nm.



Os valores dos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 3 e 4, a seguir.

Tabela 4 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 43 a) (Emissão em 640 nm da amostra de P3HT excitada em 405 nm).

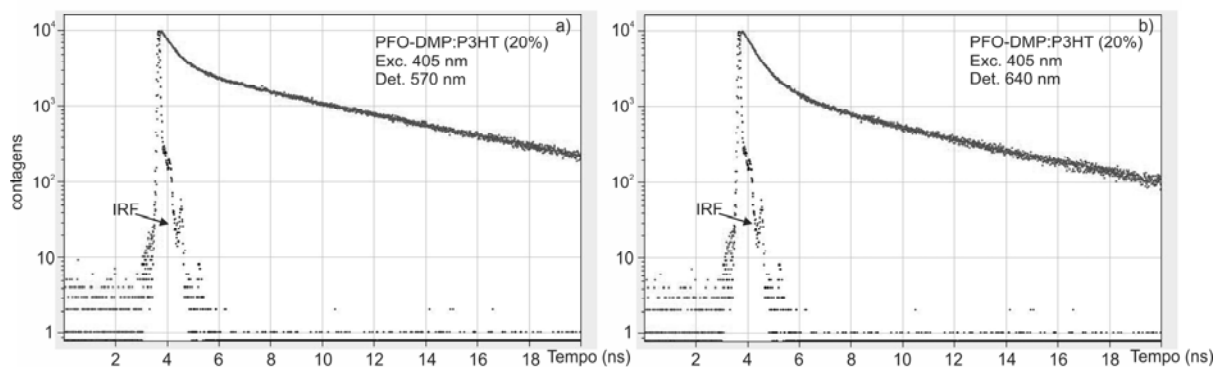
	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,3389	0,0099	33,046	1658,960	0,025	1,257
2	0,0341	0,0009	23,546	28,268	0,177	0,209
3	0,0235	0,0007	43,408	3,053	0,474	0,019

Tabela 5 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 43 b) (Emissão em 640 nm da amostra de P3HT excitada em 482 nm).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0372	0,0077	10,863	412,563	0,061	2,293
2	0,1028	0,0076	51,220	115,096	0,104	0,225
3	0,0171	0,0003	37,917	1,532	0,462	0,012

Na **Figura 44** são mostradas as medidas referentes à amostra da blenda de PFO-DMP:P3HT 20% wt.

Figura 44 - Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (20%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 570 nm e b) 640 nm.



Os valores dos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 5 e 6, a seguir.

Tabela 6 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 44 a) (Emissão em 570 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 20%).

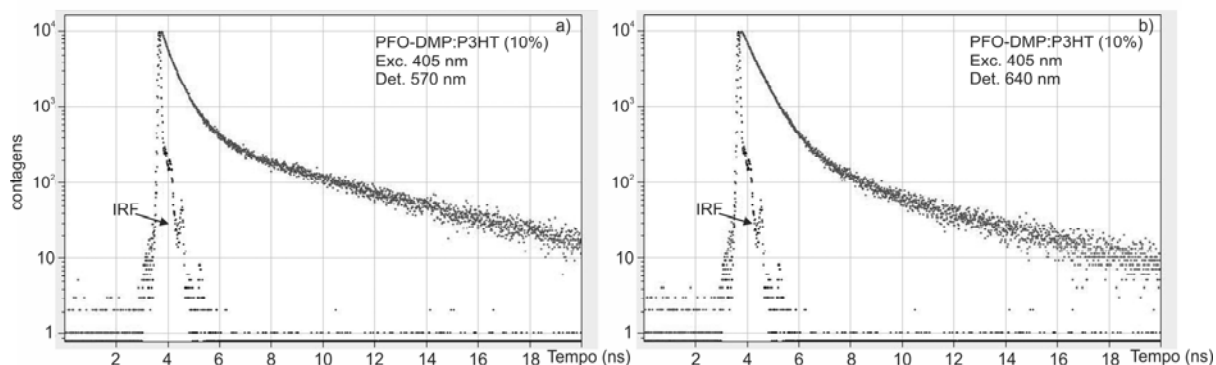
	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,1371	0,0029	43,481	58,009	0,105	0,139
2	0,0396	0,0007	47,301	3,904	0,398	0,026
3	0,0015	0,00005	9,218	0,344	1,994	0,009

Tabela 7 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 44 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 20%).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0872	0,0007	25,842	28,879	0,120	0,133
2	0,0538	0,0007	60,915	3,887	0,456	0,024
3	0,0040	0,0002	13,243	0,893	1,327	0,014

Na **Figura 45** são apresentadas as medidas referentes à amostra da blenda de PFO-DMP:P3HT 10% wt.

Figura 45 - Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (10%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 570 nm e b) 640 nm.



Os valores dos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 7 e 8, a seguir.

Tabela 8 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 45 a) (Emissão em 570 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 10%).

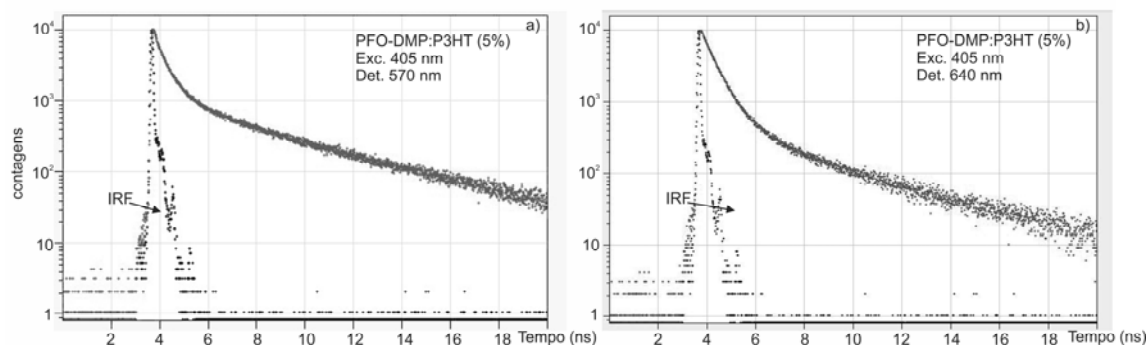
	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0886	0,0008	29,309	25,567	0,138	0,119
2	0,0498	0,0009	56,196	3,347	0,470	0,020
3	0,0022	0,00005	14,495	0,363	2,742	0,005

Tabela 9 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 45 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 10%).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0615	0,0013	26,265	12,292	0,223	0,100
2	0,0585	0,0014	65,478	3,783	0,584	0,020
3	0,0018	0,0001	8,256	0,500	2,365	0,011

Na **Figura 46** temos as medidas referentes à amostra da blenda de PFO-DMP:P3HT 5% wt.

Figura 46 – Medidas de decaimento da amostra de PFO-DMP:P3HT (5%) com excitação em 405 nm e detecção em: a) 560nm e b) 640 nm.



Os valores dos parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 9 e 10, a seguir.

Tabela 10 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 46 a) (Emissão em 560 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 5%).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0799	0,0011	20,019	11,912	0,195	0,113
2	0,0384	0,0013	31,525	2,547	0,637	0,030
3	0,0086	0,0001	48,456	0,490	4,354	0,002

Tabela 11 - Parâmetros para o ajuste apresentado na Figura 46 b) (Emissão em 640 nm da amostra de PFO-DMP:P3HT 5%).

	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
1	0,0672	0,0034	31,021	12,173	0,319	0,109
2	0,0455	0,0034	46,224	6,045	0,703	0,040
3	0,0040	0,0001	22,755	0,656	3,887	0,005

5.3.1 Análise, Tratamento e Interpretação dos Parâmetros de Ajuste das Medidas de Tempo de Decaimento

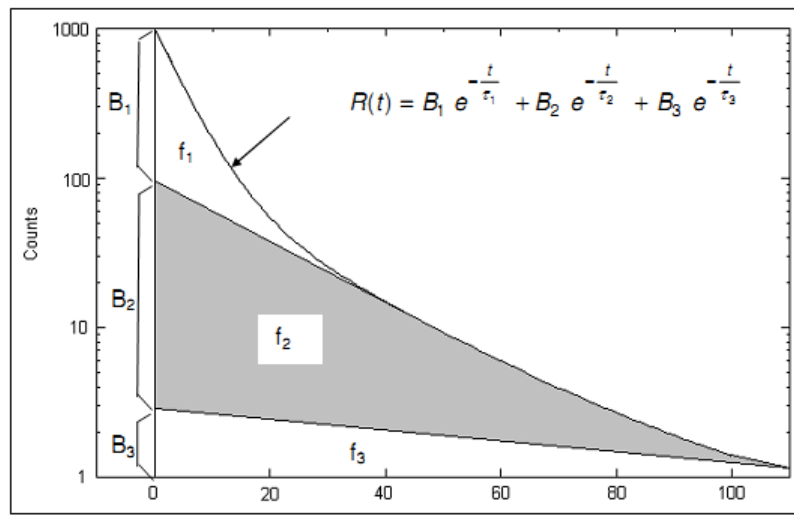
Os resultados mostrados na seção anterior (5.3) foram agrupados e simplificados, para que seja possível extrair melhor as informações contidas nos ajustes de decaimento em função do tempo. Um exemplo de simplificação adotada está presente na Tabela 12, onde são apresentados os resultados já trabalhados, para a amostra de PFO-DMP, que foram apresentados, por completo, na **Tabela 2**, lembrando que esses parâmetros foram obtidos através do ajuste dos decaimentos utilizando a Eq. 17.

Assim, foram obtidos três conjuntos de parâmetros B_i , τ_i e f_i (parâmetro composto dado pela eq. 22), indexados pelos números 1, 2 e 3, onde cada um desses conjuntos representa um canal de recombinação. Além dos três parâmetros, são associados a eles os seus respectivos valores de desvio padrão (obtido automaticamente pelo programa). É importante entender o significado do parâmetro f_i , e seu desvio. O f_i representa a porcentagem da intensidade de fluorescência, ou seja, uma medida quantitativa da influência de cada canal no decaimento total, que é dado matematicamente por:

$$f_k = \frac{B_k \tau_k}{\sum_{i=1}^3 B_i \tau_i} \cdot 100\% = \frac{B_k \tau_k}{B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2 + B_3 \tau_3} \cdot 100\% \quad (22)$$

Um fato importante é que a soma das frações deve ser igual a 100% ($f_1+f_2+f_3=100\%$). Na **Figura 47**, a seguir, é mostrado graficamente cada um dos parâmetros de ajuste.

Figura 47 – Representação Gráfica dos parâmetros de ajuste para um decaimento com três exponenciais^[57].



Analisando a **Figura 47**, fica mais clara a interpretação desse parâmetro composto (f). Agora, voltando para os dados experimentais da **Tabela 2**, onde constam os seguintes valores de f , com suas respectivas incertezas:

$$f_1=(30,967 \pm 193,972)\% \quad f_2=(65,403 \pm 35,689)\% \quad f_3=(3,630 \pm 0,550)\%$$

É importante interpretar esses dados, e levar em conta a relevância de cada uma das frações. A fração f_1 (30,967) não tem nenhum significado físico, porque a sua incerteza (193,972) é muito maior que o seu valor, assim como a medida do tempo de vida dessa componente, devido à sua incerteza. Outra consideração a ser feita é que esse valor de tempo de vida de decaimento (0,078 ns) está no limite de detecção do equipamento e, assim, pode ser relacionado ao decaimento do próprio *laser*. Assim, o que é feito é um tipo de normalização, excluindo a componente 1 (f_1) e fazendo com que a soma f_2+f_3 seja igual à 100%. Também, para se obter uma notação mais concisa, as componentes exponenciais 2 e 3 passam a ser 1 e 2:

$$\begin{aligned} f_2=(65,403 \pm 35,689)\% & \rightarrow f_1=(94,7 \pm 51,7)\% \\ f_3=(3,630 \pm 0,550)\% & \rightarrow f_2=(5,3 \pm 0,8)\% \end{aligned}$$

Fazendo isso, é construída a primeira parte da Tabela 12, referente às componentes 1 e 2 com detecção em 464 nm, a partir dos dados da Tabela 2. Para completar a Tabela 12, foi feita a mesma correção com a Tabela 3 (detecção em 550 nm). Feitas essas correções, na Tabela 12 são apresentados os dados para a amostra de PFO-DMP.

Tabela 12 – Parâmetros de ajuste das componentes exponenciais ajustadas para a amostra de PFO-DMP com excitação em 405 nm e detecção em 464 nm e 550 nm.

λ det – Comp.	B_i	ΔB_i	$f_i(\%)$	$\Delta f_i(\%)$	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
464 nm – 1	0,0851	0,0040	94,7	51,7	0,180	0,090
464 nm – 2	0,0010	0,0001	5,3	0,8	0,815	0,048
550 nm – 1	0,0136	0,0003	5,6	0,3	1,115	0,029
550 nm – 2	0,0372	0,0001	94,4	0,3	6,886	0,004

O mesmo tipo de correção é feito em todas as medidas realizadas, sempre levando em conta a relevância de cada fração e normalizando os valores.

Analisando os valores obtidos para o PFO-DMP (Tabela 12), temos duas componentes para cada comprimento de onda de detecção.

O primeiro comprimento de onda de detecção (464 nm) é atribuído à emissão do PFO-DMP (primeiro estado vibracional). Duas componentes exponenciais são observadas: 0,180 ns e 0,815 ns. A componente de constante de tempo de 0,180 ns é predominante (por volta de 95 %), sendo valores próximos à esse observados na literatura [59,60,61]. O comportamento bi-exponencial do decaimento do PFO-DMP (em estado sólido) pode ser atribuído à distribuição eletrônica dos portadores excitados em duas populações diferentes: uma relacionada à emissão das cadeias mais isoladas (decaimento mais longo, 0,815 ns) e uma relacionada às cadeias mais susceptíveis às interações intercadeias (levando à transferência de energia) presentes no filme [60].

Para a detecção em 550 nm (banda verde presente nas amostras de PFO-DMP) temos um decaimento com duas componentes exponenciais. A predominante (por volta de 94 %) possui um tempo de vida longo (6,886 ns), quando comparado ao valor de 0,180 ns. Esse decaimento na região do verde, com tempo de vida longo, pode ser associado à emissão de espécies geradas através da degradação por oxidação térmica dos poli-fluorenos [53,59,62]. A componente mais curta também pode ser atribuída aos defeitos nas moléculas de poli-fluorenos que funcionam como armadilhas, levando à uma recombinação mais rápida.

Analisando as medidas referentes ao P3HT, somente uma componente foi utilizada. Os dados são apresentados na Tabela 13, que contém os valores para os dois comprimentos de onda de excitação (405 nm e 485 nm).

Tabela 13 – Parâmetros de ajuste das componentes exponenciais ajustadas para a amostra de P3HT com detecção em 640 nm e excitação em 405 nm e 485 nm.

λ exc – Comp.	B_i	ΔB_i	τ_i (ns)	$\Delta \tau_i$ (ns)
405 nm – 1	0,0235	0,0007	0,474	0,019
485 nm – 1	0,0171	0,0003	0,462	0,012

Os dois valores de constante de tempo obtidos, utilizando dois comprimentos de onda de excitação diferentes (405 nm e 485 nm) estão de acordo entre si: $(0,474 \pm 0,019)$ ns e $(0,462 \pm 0,012)$ ns. Esses valores são semelhantes aos encontrados na literatura: 0,488 ns ^[63], 0,660 ns ^[64] e 0,366 ns ^[65]. Isso comprova a atribuição dos decaimentos de PL à emissão do P3HT.

Essas atribuições dos decaimentos de PL, do PFO-DMP e P3HT, ficam simples quando é feita em amostras que são formadas de apenas uma espécie de polímero. Entretanto, é importante que sejam feitas porque servem de parâmetro para comparações entre as amostras das blendas.

Agora serão analisados os dados referentes às amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT (20, 10 e 5 %). Entre as três componentes temporais que aparecem nos ajustes, somente duas foram utilizadas, fazendo as correções das frações (f_i) como no exemplo dos dados da amostra de PFO-DMP.

Os resultados foram reorganizados da seguinte maneira: foram feitas duas Tabelas (14 e 15), com os valores dos parâmetros de ajuste das duas componentes temporais para as cinco blendas, onde a primeira (Tabela 14) mostra os valores relativos aos decaimentos com comprimento de onda de detecção em 570 nm, e a segunda (Tabela 15) com detecção em 640 nm. A seguir, são apresentadas as duas tabelas.

Tabela 14 – Parâmetros de ajuste para as duas componentes exponenciais principais para as amostras de blenda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 570 nm.

Comp.	% P3HT	B_1	ΔB_1	f_1 (%)	Δf_1 (%)	τ_1 (ns)	$\Delta \tau_1$ (ns)
1	20	0,0396	0,0007	83,7	6,9	0,398	0,026
	10	0,0498	0,0009	79,5	4,7	0,470	0,020
	5	0,0384	0,0013	39,4	3,2	0,637	0,030
2	20	0,0015	0,0001	16,3	0,6	1,994	0,009
	10	0,0022	0,0001	20,5	0,5	2,742	0,005
	5	0,0086	0,0001	60,6	0,6	4,354	0,002

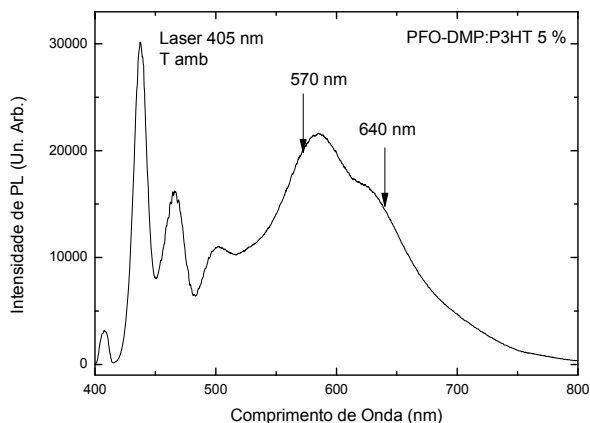
Tabela 15 – Parâmetros de ajuste para as duas componentes exponenciais principais para as amostras de blenda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 640 nm.

Comp.	% P3HT	B_1	ΔB_1	$f_1(\%)$	$\Delta f_1(\%)$	τ_1 (ns)	$\Delta \tau_1$ (ns)
1	20	0,0538	0,0007	82,1	5,2	0,456	0,024
	10	0,0585	0,0014	88,8	5,1	0,584	0,020
	5	0,0455	0,0034	67,0	8,8	0,703	0,040
2	20	0,004	0,0002	17,9	1,2	1,327	0,014
	10	0,0018	0,0001	11,2	0,7	2,365	0,011
	5	0,004	0,0001	33,0	0,9	3,887	0,005

As medidas dos tempos de decaimento nas blendas foram realizadas com a detecção da intensidade de fluorescência em dois picos distintos: 570 nm e 640 nm. Na Figura 48, a seguir, é mostrado o espectro de PL da blenda de PFO-DMP:P3HT 5% com o objetivo de indicar a posição, em comprimento de onda, da detecção dos decaimentos.

Foram escolhidos esses dois valores de comprimento de onda para detecção dos decaimentos porque o objetivo é investigar a natureza desse pico intermediário (por volta de 570 nm) entre o pico do PFO-DMP e do P3HT e também é de interesse entender como o tempo de vida do decaimento do P3HT (pico em 640 nm) se comporta com a variação da sua concentração na blenda. Não foram mostradas as medidas de tempo de vida para o decaimento referente ao PFO-DMP, que possui o pico 0-0 em 437 nm (ou o primeiro vibracional em 464 nm), porque o tempo de decaimento foi inferior ao limite de detecção do equipamento ($< 0,10$ ns). Isso mostra que os portadores fotogerados no PFO-DMP (na blenda) se recombinam rapidamente ou são transferidos para o P3HT, levando a um tempo de vida de recombinação no PFO-DMP (na blenda) mais curto ($< 0,10$ ns) do que o tempo observado no decaimento da amostra de PFO-DMP (0,18 ns). Mesmo não sendo possível obter a medida exata do tempo de vida (no caso da blenda), essa limitação superior do tempo de decaimento ($< 0,10$ ns) é uma prova da efetiva transferência de energia e/ou carga na blenda PFO-DMP:P3HT.

Figura 48 – Espectro de PL da Blenda de PFO-DMP:P3HT (5%) com a indicação dos valores de comprimento de onda de detecção das medidas de decaimento de fluorescência.

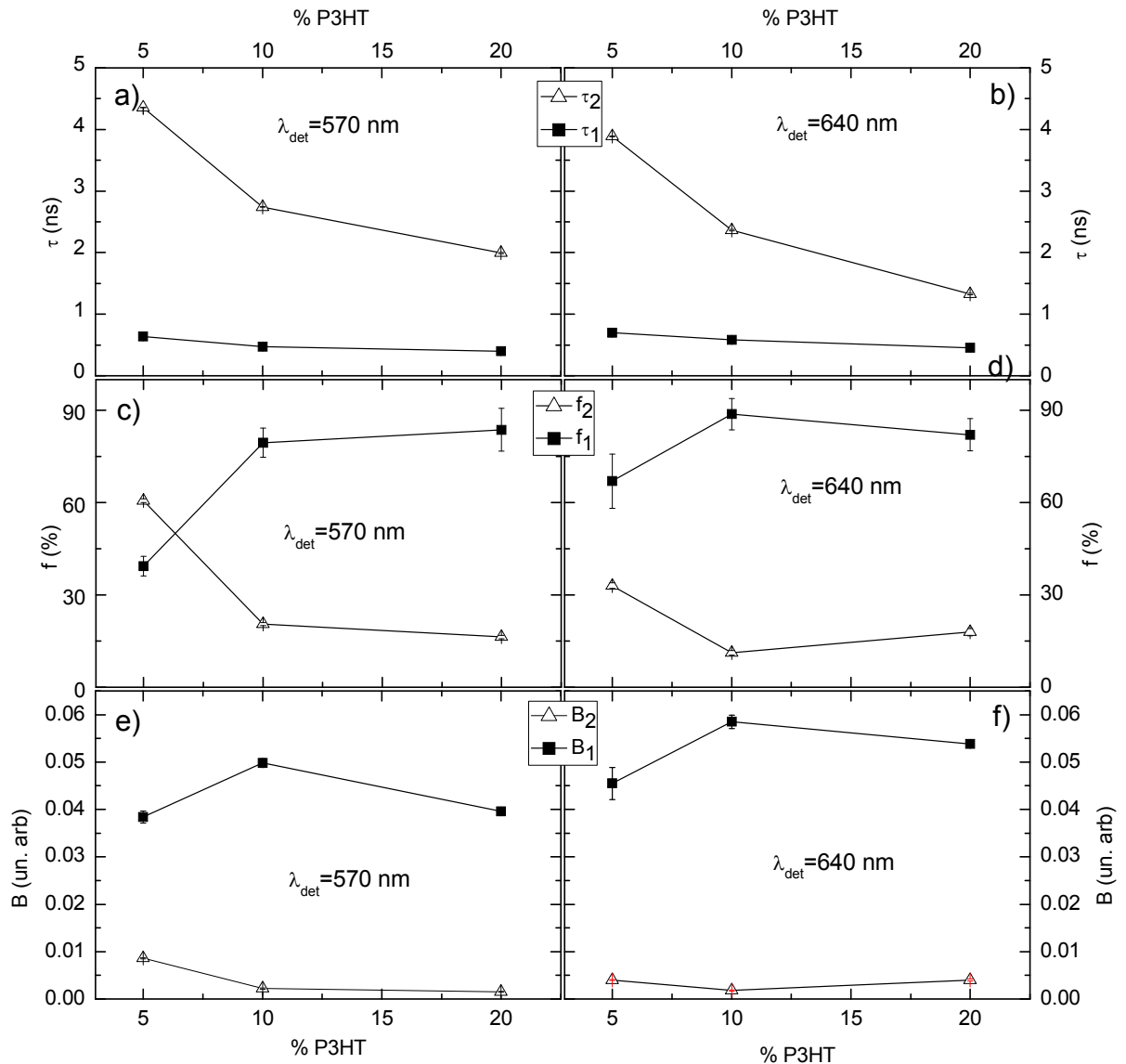


Primeiramente analisando os resultados da amostra da blenda (5%) obtêm-se os seguintes valores para os decaimentos: em 570 nm $\Rightarrow \tau_1 = 0,64$ ns (39%) e $\tau_2 = 4,35$ ns (61%); em 640 nm $\Rightarrow \tau_1 = 0,70$ ns (67%) e $\tau_2 = 3,89$ ns (33%). Em 570 nm temos a predominância do decaimento mais longo, com constante de tempo de 4,35 ns. Esse tempo de vida longo não pode ser atribuído nem aos decaimentos do PFO-DMP (que são da ordem de 0,18 ns) nem aos decaimentos do P3HT ($\sim 0,47$ ns). Assim, pode se dizer que essa transição (componente exponencial longa) não é referente à recombinações de éxcitons singletos nos materiais sozinhos. Ainda em 570 nm, é possível observar uma componente mais rápida ($\sim 0,60$ ns) com uma contribuição menor (39%). É possível atribuir essa contribuição ao pico de P3HT que se encontra próximo a esse comprimento de onda.

Quanto aos resultados relacionados com o pico em 640 nm (que é atribuído ao P3HT), o decaimento mais curto ($\sim 0,60$ ns) é predominante (67%), sendo um valor de constante de tempo próximo ao observado nas amostras de P3HT ($\sim 0,47$ ns). A outra componente é mais longa ($\sim 3,9$ ns) com uma contribuição menor (33 %) que é relacionada ao decaimento principal em 570 nm.

Para ajudar na análise da variação dos parâmetros de ajuste, na **Figura 49**, a seguir, são mostrados gráficos dos parâmetros B , f e τ dos decaimentos em 570 nm e 640 nm das blendas em função da concentração de P3HT.

Figura 49 – Gráfico dos parâmetros de ajuste em função da concentração de P3HT na blenda, apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18. a), c) e e): parâmetros de ajuste para detecção em 570 nm. b) d) e f): parâmetros de ajuste para detecção em 640 nm



Analisando a **Figura 49**, é possível observar a evolução dos três parâmetros de ajuste em função da concentração de P3HT para os dois comprimentos de onda de detecção. Para a detecção em 570 nm, a constante de tempo de maior valor (τ_2) varia de 4,5 ns, em 5%, até 2 ns, em 20% (em a)), enquanto a de menor valor (τ_1) permanece em torno de 0,5 ns. Os parâmetros f_i (em c)) apresentam um comportamento interessante: f_2 (relativo ao decaimento de maior constante de tempo) é predominante para a concentração de 5% (em torno de 60%), mas para as concentrações superiores (10 e 20 %) ele sofre uma queda, ficando em torno de 15-20%; f_1 possui o comportamento oposto, lembrando que $f_1 + f_2 = 100\%$, assim possui uma predominância para as concentrações maiores. Para os parâmetros B_i

(em e)) ao longo de todo *range* de concentração B_1 possui um valor maior do que B_2 . Para a detecção em 640 nm (pico atribuído ao P3HT), ainda é possível observar a componente de tempo de vida mais longo (τ_2 em b)), mas, ao contrário do que é observado na detecção em 570 nm, o parâmetro f_1 é predominante ao longo de todo o *range*, ficando sempre acima de 60%. Quanto ao parâmetro B , assim como no outro comprimento de detecção, em 570 nm (f), B_1 é predominante, mas é muito mais evidente que no caso anterior.

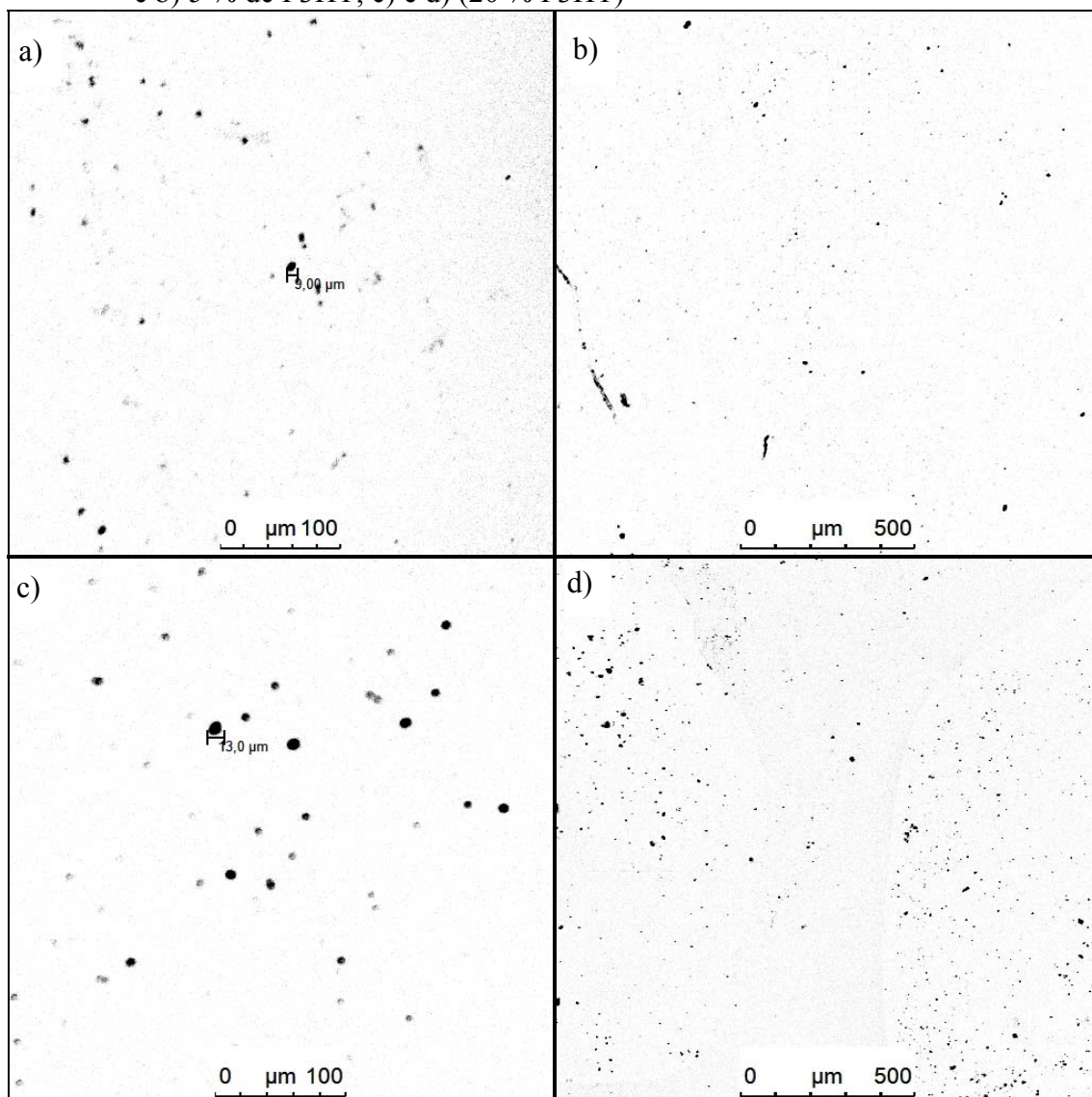
5.4 MEDIDAS DE MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA

Foram realizadas medidas de microscopia confocal de fluorescência nas amostras das blendas de 5% e 20%. O objetivo dessas medidas, para o caso das amostras estudadas nesse trabalho (blenda de PFO-DMP:P3HT), é mapear regiões onde as moléculas de P3HT estão localizadas. Isso é feito excitando apenas o P3HT, utilizando um laser com comprimento de onda em que a maior parte dos fótons é absorvida. No caso do P3HT o comprimento de onda escolhido (dentre as possibilidades oferecidas pelo equipamento) foi 514,5 nm. Escolhido o comprimento de onda correto, a emissão resultante será relacionada ao P3HT. Assim é possível saber a organização das moléculas de P3HT dentro da amostra da blenda.

A seguir serão apresentadas as imagens obtidas para as amostras estudadas.

Na **Figura 50** são mostradas quatro imagens de microscopia de fluorescência confocal. Nas duas primeiras (**Figura 50 a**) e **b**)) temos as imagens referentes à amostra da blenda PFO-DMP:P3HT (5%), e nas duas últimas (**Figura 50 c**) e **d**)) as imagens da amostra da blenda PFO-DMP:P3HT (20%). De uma maneira geral temos que o P3HT tende a se organizar em aglomerados de diferentes tamanhos. Nas **Figura 50 a**) e **c**) são apresentadas as medidas mais ampliadas, e é possível observar que para amostra de 20% (**c**) os aglomerados são maiores do que aqueles observados na amostra de 5% (**a**). Em (**a**) é destacado uma região de P3HT com um diâmetro de aproximadamente 9 μm , enquanto e (**c**) o aglomerado destacado tem um diâmetro de 13 μm . Nas **Figura 50 b**) e **d**) são apresentadas as medidas com uma visão mais ampla, e é possível observar que, conforme esperado, temos uma quantidade maior de aglomerados de P3HT na amostra de 20% (**d**), em comparação com a quantidade observada na amostra de 5% (**b**).

Figura 50 – Imagens de microscopia confocal para a amostras de blenda PFO-DMP:P3HT: a) e b) 5 % de P3HT; c) e d) (20 % P3HT)

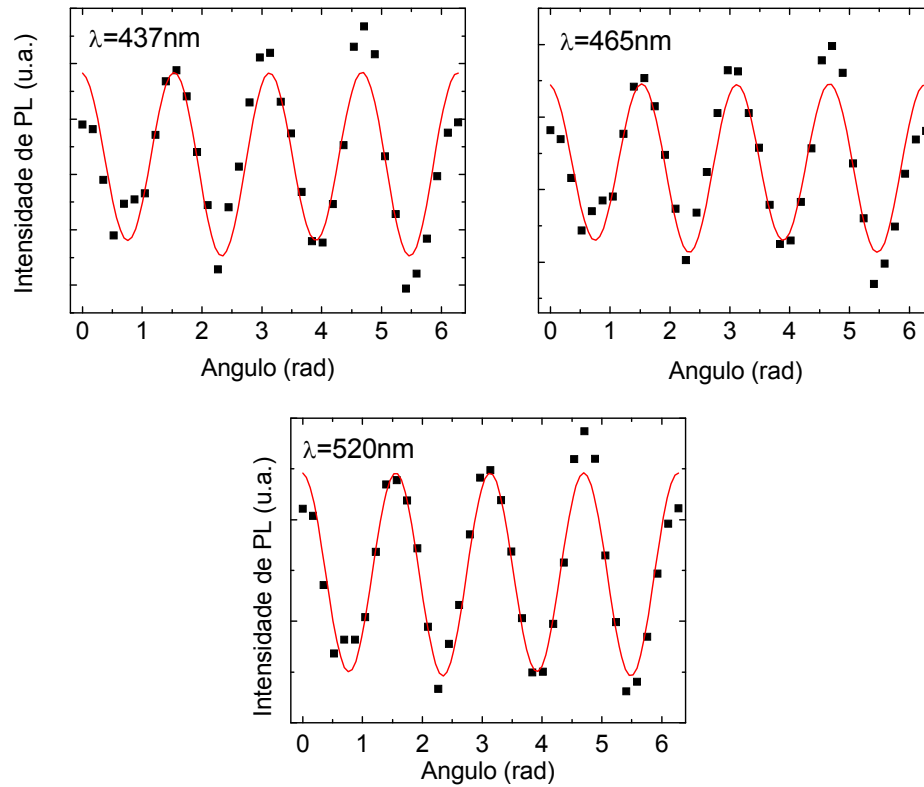


5.5 MEDIDAS DE ELIPSOMETRIA DE EMISSÃO

Utilizando a técnica experimental da elipsometria de emissão, relatada na seção 4.2.4, foram realizadas series de medidas nas amostras de filmes de PFO-DMP e P3HT, e das blends de PFO-DMP:P3HT (5, 10 e 20%), onde o comprimento de onda de excitação foi de 405 nm.

Para a amostra do filme de PFO-DMP foram analisados os seguintes comprimentos de onda: 437 nm, 465 nm e 520 nm. Na **Figura 51**, a seguir, são mostrados os gráficos, ajustados pela Eq. 19, da intensidade de PL em função do ângulo do defasador.

Figura 51 - Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP, ajustados pela função mostrada na Equação 19.



A partir dos valores dos parâmetros de ajuste (A, B, C e D) é possível obter os parâmetros de Stokes (conforme a Eq. 20). Os parâmetros de Stokes obtidos são mostrados na **Tabela 16**, abaixo.

Tabela 16 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 51.

	$S_0 \pm \sigma$	$S_1 \pm \sigma$	$S_2 \pm \sigma$	$S_3 \pm \sigma$
437nm	12677 \pm 156	-3149 \pm 249	-338 \pm 256	-139 \pm 128
465nm	8228 \pm 101	-2212 \pm 161	-315 \pm 165	83 \pm 83
520nm	7482 \pm 60	-1976 \pm 96	-98 \pm 98	-20 \pm 49

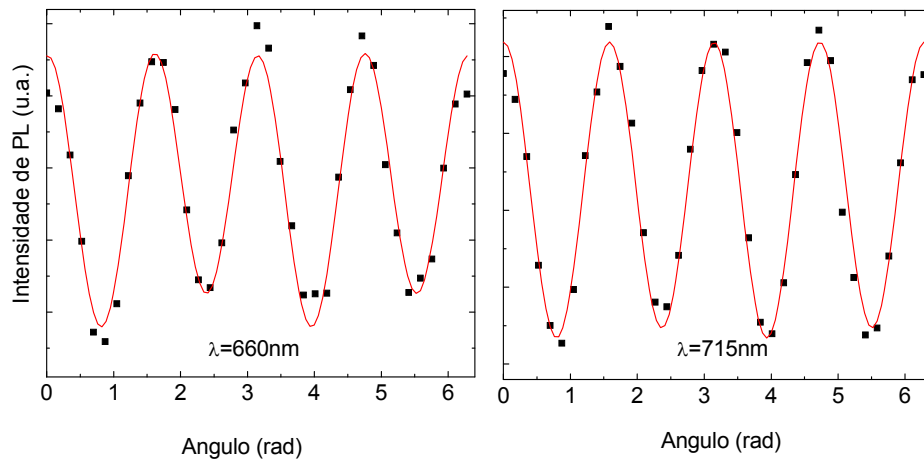
Assim, a partir dos parâmetros de Stokes é possível calcular as polarizações totais e parciais (vertical/horizontal, +/- 45° e circular), ver Eq. 21. Esses valores são mostrados na **Tabela 17**, a seguir.

Tabela 17 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 16.

	$P \pm \sigma$	$(S_1/S_0) \pm \sigma$	$(S_2/S_0) \pm \sigma$	$(S_3/S_0) \pm \sigma$
437nm	0,250±0,020	-0,248±0,020	0,027±0,020	-0,011±0,010
465nm	0,272±0,020	-0,267±0,020	0,038±0,020	0,010±0,010
520nm	0,264±0,013	-0,264±0,013	0,013±0,013	-0,003±0,006

Para a amostra do filme de P3HT foram analisados os seguintes comprimentos de onda: 640 nm e 715 nm. Na **Figura 52**, a seguir, são mostrados os gráficos, ajustados pela Eq. 19, da intensidade de PL em função do ângulo do defasador.

Figura 52 – Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de P3HT, ajustados pela função mostrada na Equação 19



A partir dos valores dos parâmetros de ajuste (A, B, C e D) é possível obter os parâmetros de Stokes (conforme a Eq. 20). Os parâmetros de Stokes obtidos são mostrados na **Tabela 18**, abaixo.

Tabela 18 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 52, para o P3HT.

	$S_0 \pm \sigma$	$S_1 \pm \sigma$	$S_2 \pm \sigma$	$S_3 \pm \sigma$
660nm	2403±8	-351±13	43±13	23±6
715nm	2440±7	-377±11	15±12	6±6

Assim, a partir dos parâmetros de Stokes é possível calcular as polarizações totais e parciais (vertical/horizontal, +/- 45° e circular), ver Eq. 21. Esses valores são mostrados na Tabela 19, a seguir.

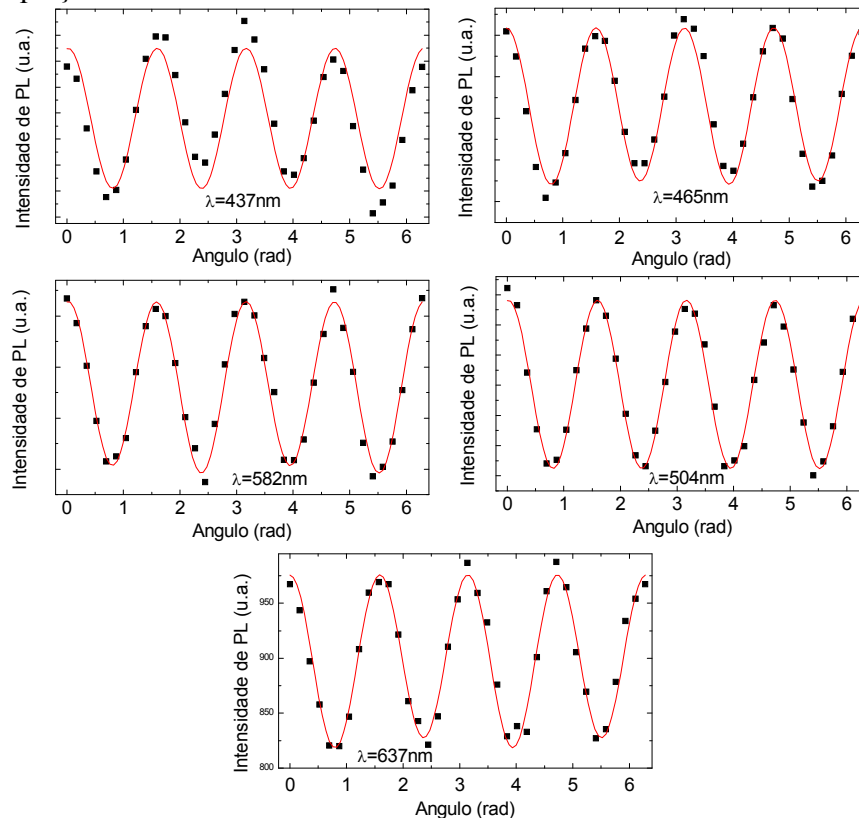
Tabela 19 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 18, para o P3HT.

	$P \pm \sigma$	$(S_1/S_0) \pm \sigma$	$(S_2/S_0) \pm \sigma$	$(S_3/S_0) \pm \sigma$
660nm	0,148±0,005	-0,146±0,005	0,018±0,005	0,009±0,003
715nm	0,155±0,005	-0,155±0,005	0,006±0,005	0,003±0,002

Para as amostras dos filmes das blendas foram analisados os seguintes comprimentos de onda: 437, 465, 504, 582 e 637nm.

Na **Figura 53**, a seguir, são mostrados os gráficos, para a blenda de 5%, ajustados pela Eq. 19, da intensidade de PL em função do ângulo do defasador.

Figura 53 – Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%), ajustados pela função mostrada na Equação 19.



A partir dos valores dos parâmetros de ajuste (A, B, C e D) é possível obter os parâmetros de Stokes (conforme a Eq. 20). Os parâmetros de Stokes obtidos são mostrados na

Tabela 20, a seguir.

Tabela 20 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 53, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%)

	$S_0 \pm \sigma$	$S_1 \pm \sigma$	$S_2 \pm \sigma$	$S_3 \pm \sigma$
437nm	3222 ± 46	-1074 ± 75	117 ± 77	0 ± 38
465nm	1892±17	-743±27	34±28	8±14
504nm	1426±8	-555±13	53±13	0±6
582nm	800±5	-327±9	28±9	-7±4
637nm	1646±6	-305±10	13±10	9±5

Assim, a partir dos parâmetros de Stokes é possível calcular as polarizações totais e parciais (vertical/horizontal, +/- 45° e circular), ver Eq. 21. Esses valores são mostrados na **Tabela 21**, a seguir.

Tabela 21 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 20, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%).

	$P \pm \sigma$	$(S_1/S_0) \pm \sigma$	$(S_2/S_0) \pm \sigma$	$(S_3/S_0) \pm \sigma$
437nm	0,335± 0,024	-0,334±0,024	0,037±0,024	0±0,012
465nm	0,394± 0,015	-0,393±0,015	0,018±0,015	0,004±0,007
504nm	0,391± 0,01	-0,39±0,01	0,037±0,01	0±0,005
582nm	0,411±0,011	-0,409±0,011	0,035±0,011	-0,009±0,006
637nm	0,184± 0,006	-0,185±0,006	0,008±0,006	0,006±0,003

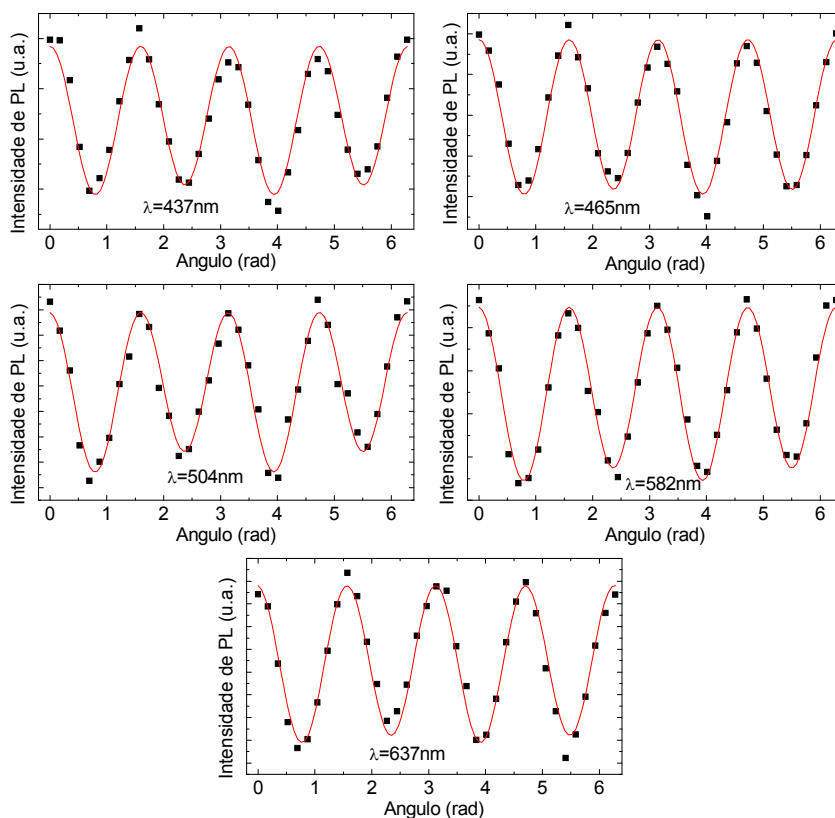
Na **Figura 54**, a seguir, são mostrados os gráficos, para a blenda de 10%, ajustados pela Eq. 19, da intensidade de PL em função do ângulo do defasador.

A partir dos valores dos parâmetros de ajuste (A, B, C e D) é possível obter os parâmetros de Stokes (conforme a Eq. 20). Os parâmetros de Stokes obtidos são mostrados na **Tabela 22**, abaixo.

Tabela 22 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 54, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%).

	$S_0 \pm \sigma$	$S_1 \pm \sigma$	$S_2 \pm \sigma$	$S_3 \pm \sigma$
437nm	1397±13	-570±21	36±22	19±11
465nm	812±6	-373±10	18±11	6±5
504nm	520±5	-234±8	9±8	16±4
582nm	1759±6	-386±10	8±11	14±5
637nm	1482±5	-269±8	-13±9	6±4

Figura 54 – Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%), ajustados pela função mostrada na Equação 19



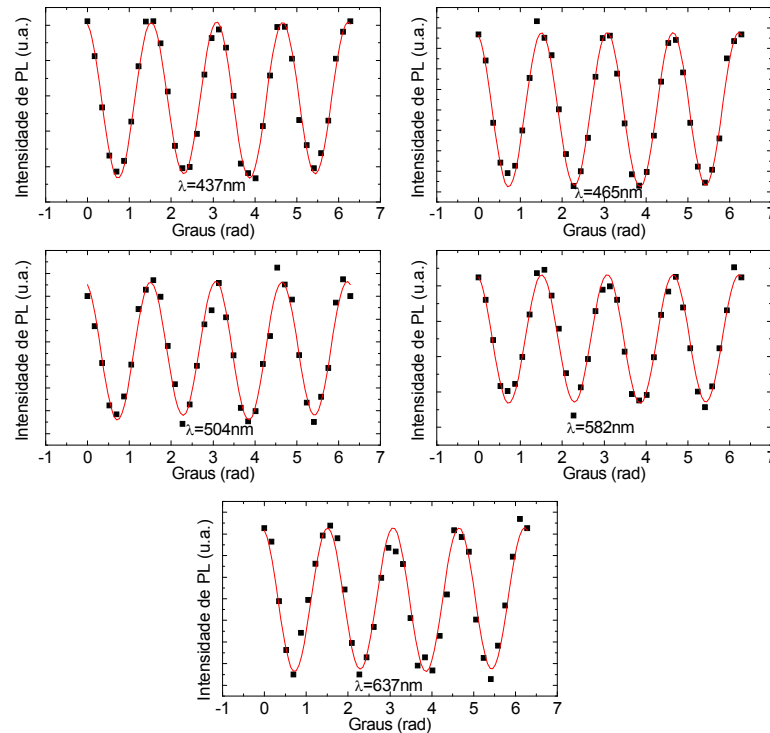
Assim, a partir dos parâmetros de Stokes é possível calcular as polarizações totais e parciais (vertical/horizontal, +/- 45° e circular), ver Eq. 21. Esses valores são mostrados na **Tabela 23**, a seguir.

Tabela 23 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 22, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (10%).

	$P \pm \sigma$	$(S_1/S_0) \pm \sigma$	$(S_2/S_0) \pm \sigma$	$(S_3/S_0) \pm \sigma$
437nm	0,409±0,016	-0,408±0,016	0,026±0,016	-0,014±0,008
465nm	0,461±0,014	-0,460±0,014	0,023±0,014	-0,007±0,007
504nm	0,452±0,017	-0,450±0,017	0,019±0,017	-0,031±0,008
582nm	0,220±0,006	-0,220±0,006	0,005±0,006	-0,008±0,003
637nm	0,182±0,006	-0,182±0,006	0,009±0,006	-0,004±0,003

Na **Figura 55**, a seguir, são mostrados os gráficos, para a blenda de 20%, ajustados pela Eq. 19, da intensidade de PL em função do ângulo do defasador.

Figura 55 – Gráficos de intensidade PL (com excitação em 405 nm) em função do ângulo para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%), ajustados pela função mostrada na Equação 19.



A partir dos valores dos parâmetros de ajuste (A, B, C e D) é possível obter os parâmetros de Stokes (conforme a Eq. 20). Os parâmetros de Stokes obtidos são mostrados na **Tabela 24**, abaixo.

Tabela 24 – Parâmetros de Stokes obtidos por cálculos utilizando os dados obtidos pelo ajuste dos gráficos apresentados na Figura 55, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%)..

	$S_0 \pm \sigma$	$S_1 \pm \sigma$	$S_2 \pm \sigma$	$S_3 \pm \sigma$
437nm	979±6	-425±10	-93±10	6±5
465nm	617±4	-288±7	-81±7	1±3
504nm	553±5	-227±8	-68±8	4±4
582nm	1676±6	-349±9	-93±10	1±5
637nm	1432±7	-255±11	-68±11	2±6

Assim, a partir dos parâmetros de Stokes é possível calcular as polarizações totais e parciais (vertical/horizontal, +/- 45° e circular), ver Eq. 21. Esses valores são mostrados na **Tabela 25**, a seguir.

Tabela 25 – Valores das polarizações obtidos através dos parâmetros de Stokes apresentados na Tabela 24, para a amostra de PFO-DMP:P3HT (20%).

	$P \pm \sigma$	$(S_1/S_0) \pm \sigma$	$(S_2/S_0) \pm \sigma$	$(S_3/S_0) \pm \sigma$
437nm	0,444±0,010	-0,434±0,010	-0,095±0,010	0,006±0,005

465nm	0,486±0,011	-0,468±0,011	-0,131±0,011	0,002±0,005
504nm	0,429± 0,014	-0,412±0,015	-0,123±0,015	0,007±0,007
582nm	0,216±0,006	-0,208±0,006	-0,055±0,006	0±0,002
637nm	0,184± 0,008	-0,178±0,008	-0,047±0,008	0,001±0,004

Para uma amostra formada por uma grande quantidade de moléculas, é esperado que as moléculas estivessem dispostas de maneira aleatória. Assim, a emissão desse tipo de amostra não deveria possuir uma polarização preferencial. Através de processos de migração de energia, a excitação que estava na molécula que absorveu uma luz (polarizada) é transferida para outra molécula, que pode ter qualquer outra orientação espacial. Isso vai levar, devido ao fato da molecular que recebe a excitação provavelmente possuir outra orientação, a uma perda da polarização total da emissão.

Analisando os dados obtidos, é observado o contrário, ou seja, que existe polarização na emissão das amostras. Para a amostra de P3HT, a polarização total observada foi de aproximadamente 15% (emissão em 640 nm), enquanto para a amostra do PFO-DMP, a polarização foi de 25 %.

Para as amostras das blendas, foram analisados três picos de emissão, onde o de maior e o de menor comprimento de onda está relacionado à emissão do P3HT e do PFO-DMP (640 e 437 nm), respectivamente. Também foi analisada a polarização do pico intermediário

(580 nm). É interessante observar que nas amostras da blenda as três emissões possuem um grau de polarização diferente, e, além disso, essa polarização varia com a mudança da concentração de P3HT na blenda. Essa diferença na polarização das emissões reforça a ideia de que essas emissões possuam origens diferentes.

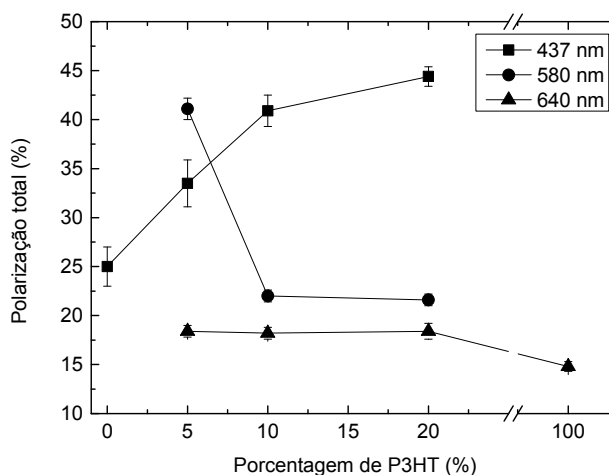
Para ficar mais fácil a visualização da evolução do grau de polarização (P) com o aumento da concentração de P3HT nas amostras da blenda, é necessário construir um gráfico da polarização em função da concentração de P3HT. Na Tabela 26, a seguir, são mostrados os valores de polarização total para todas as amostras, e na **Figura 56** é construído o gráfico.

Tabela 26 – Valores da polarização total em função da concentração de P3HT na blenda.

Amostra	% P3HT	P ± σ		
		437nm	580nm	640nm
PFO-DMP	0	0,250±0,020		

PFO-DMP :P3HT (5%)	5	0,335±0,024	0,411±0,011	0,184±0,006
PFO-DMP :P3HT (10%)	10	0,409±0,016	0,220±0,006	0,182±0,006
PFO-DMP :P3HT (20%)	20	0,444±0,010	0,216±0,006	0,184±0,008
P3HT	100			0,148±0,005

Figura 56 – Gráfico da Porcentagem de polarização total em função da porcentagem de P3HT na blenda.



Lembrando que essas medidas foram realizadas com um laser com emissão em 405 nm. Na **Figura 56** é observado que com o aumento na concentração de P3HT, tem-se um aumento na porcentagem de polarização do pico de emissão do PFO-DMP (437 nm). Analisando a evolução da porcentagem de polarização do pico referente ao P3HT (640 nm), podemos observar que para um aumento na concentração de PFO-DMP (ou diminuição de P3HT) há um pequeno aumento na sua porcentagem de polarização.

O aumento na polarização relacionada à emissão do PFO-DMP (437 nm) pode ser explicado da seguinte maneira. Quando a amostra é formada somente por moléculas de PFO-DMP, toda a emissão é proveniente dele, assim uma parte (25 %) é polarizada, e o restante da emissão (75 %) que provavelmente provém de moléculas de PFO-DMP que não foram excitadas diretamente pelo laser (a excitação é resultado da migração). Já quando é inserido um dopante na amostra (formando assim a blenda de PFO-DMP:P3HT), uma parte dos portadores fotoexcitados que se recombinariam nas moléculas de PFO-DMP que absorveram, ou que eram transferidos para outras moléculas de PFO-DMP, agora podem ser transferidos para o P3HT, assim, a emissão restante relacionada ao PFO-DMP possui uma maior polarização. Isso não significa que a intensidade da emissão polarizada aumentou, mas sim que a porcentagem da emissão relacionada com o PFO-DMP aumentou.

Em relação à polarização do P3HT, é observado um pequeno aumento da polarização da emissão em 640 nm, nas amostras da blenda, em relação à amostra formada apenas de P3HT. Não foi observada uma variação da polarização do P3HT na blenda. Isso acontece porque a maior parte da excitação é proveniente da transferência de energia, o que também explica o valor baixo, em relação às outras emissões.

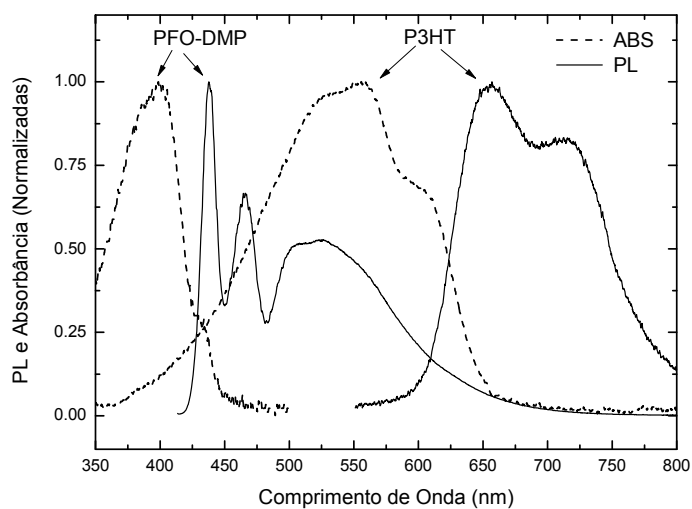
Quanto à emissão em 580 nm, observada apenas nas blendas, foi obtido uma alta polarização (por volta de 41 %) para a blenda de 5 %. À medida que aumenta a quantidade de P3HT, ocorre uma diminuição da polarização relacionada a essa emissão, indo de 41 % para 22 %, nas duas blendas de maior concentração. Isso deixa evidente que essa emissão possui uma forte relação com a concentração de P3HT na blenda.

5.6 DISCUSSÃO DOS PRINCIPAIS RESULTADOS

A seguir serão analisados os principais resultados experimentais apresentados nessa tese.

Para iniciar a análise, é necessário olhar novamente para a **Figura 38**, que é repetida a seguir como a **Figura 57**, onde são mostrados os espectros de absorção (linhas tracejadas) e PL (linhas sólidas) de filmes de polímeros individuais de P3HT e PFO-DMP. Para fazer uma melhor comparação, todos os espectros foram normalizados. A banda de absorção do PFO-DMP é larga e possui um máximo em 399 nm. A presença de uma banda de baixa intensidade (um “ombro”) em 432 nm é uma forte evidência de que, durante a formação do filme, algumas cadeias ou segmentos de cadeias, estão dispostos na conformação β , uma orientação mais planar da cadeia principal (*backbone*)^[66,67]. O P3HT mostrou uma banda de absorção larga com um máximo em 557 nm.

Figura 57 – Absorbância e espectros de fotoluminescência normalizada das amostras de polímero P3HT e PFO-DMP.



Ao analisar os espectros de PL do PFO-DMP e P3HT, **Figura 57** (linhas sólidas), as transições observadas foram identificados como se segue. A amostra do filme de PFO-DMP possui três picos de emissão, relativos às transições entre os níveis 0-0, 0-1 e 0-2 (puramente eletrônico, primeiro e segundo vibracional, respectivamente) ^[51,54], e também é observada uma banda larga em torno de 530 nm, que está relacionada com os defeitos emissivos geralmente presentes em sistemas de polifluoreno. Os defeitos emissivos podem estar associados com a presença de fluorenona ^[53,56,68], devido à oxidação por degradação térmica, ou a presença de agregados ^[69]. A agregação de cadeias de polifluoreno, que pode ser aumentada pela presença de um grupo terminal, pode levar a uma emissão verde ^[54]. Por outro lado, a formação de fluorenona pode ocorrer na presença de oxigênio, e é explicada pela substituição das cadeias laterais de dioctil por um átomo de oxigênio, formando uma ligação dupla (C = O).

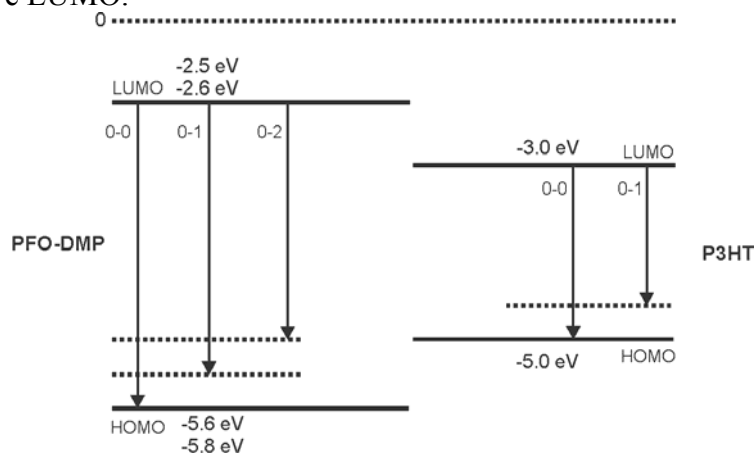
No espectro de PL do P3HT, são observadas duas bandas, as quais são atribuídas às transições 0-0 (~ 650 nm) e 0-1 (~ 710 nm), puramente eletrônica e primeira vibracional, respectivamente ^[5,70].

Na **Figura 57** pode ser observada ainda a sobreposição entre o espectro de PL do PFO-DMP e o espectro de absorção do P3HT, indicando a possibilidade de uma transferência de energia do PFO-DMP (doador) para o P3HT (aceitador), quando o comprimento de onda de excitação estiver dentro da faixa de absorção de PFO-DMP.

Na **Figura 58** é mostrado o diagrama de níveis para estes dois materiais, em que os conjuntos de valores de HOMO e LUMO foram encontrados nas seguintes referências:

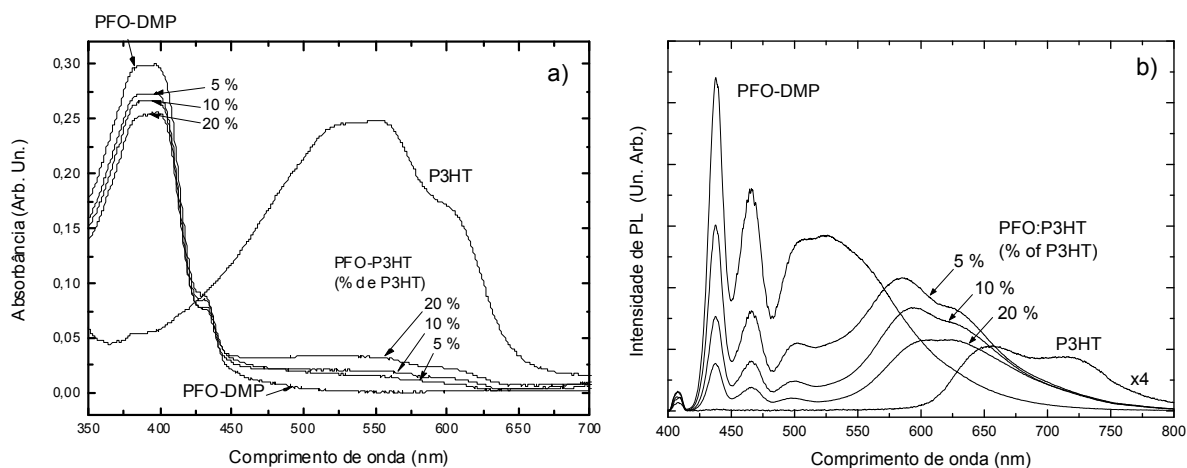
$E_{\text{HOMO}}^{\text{P3HT}} = -5.0 \text{ eV}^{[40,41]}$ e $E_{\text{LUMO}}^{\text{P3HT}} = -3.0 \text{ eV}^{[41]}$; e $E_{\text{HOMO}}^{\text{PFO}} = -5.6 \text{ eV}^{[45]} / -5.8 \text{ eV}^{[46]}$ e $E_{\text{LUMO}}^{\text{PFO}} = -2.5 \text{ eV}^{[45]} / -2.6 \text{ eV}^{[46]}$.

Figura 58 – Diagrama de níveis de energia dos polímeros PFO e P3HT com as posições de HOMO e LUMO.



Na **Figura 59** são mostrados em (a) os espectros de absorção das amostras dos polímeros individuais (PFO-DMP e P3HT) e das amostras das blendas (5, 10 e 20% de P3HT) e em (b) é mostrado o espectro de PL com excitação em 405 nm para todas as amostras.

Figura 59 – (a) Espectros de absorbância e (b) fotoluminescência (excitação em 405 nm) dos polímeros individuais e as amostras das blendas de PFO-DMP:P3HT.

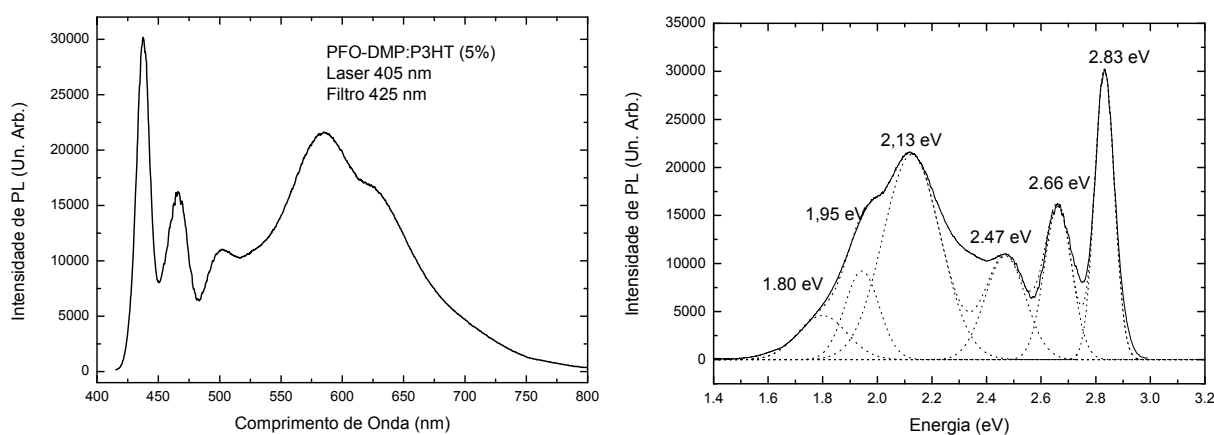


Nos espectros de absorbância das blendas (**Figura 59** (a)) é observado, com o aumento da concentração de P3HT na blenda, um aumento da absorção na região de 500-

650 nm (absorção de P3HT) e uma diminuição na região de 350-450 nm (absorção de PFO-DMP).

Em relação ao espectro de fotoluminescência das blendas (**Figura 59 (b)**), as transições de energia mais altas e mais baixas estão relacionadas ao PFO-DMP e P3HT, respectivamente, como esperado. Os espectros de emissão das blendas mostram que a emissão verde devido aos defeitos emissivos não está mais presente, em qualquer concentração de P3HT, e isso pode ser explicado pela completa superposição da emissão verde pela banda de absorção P3HT (ver **Figura 57**), permitindo uma eficiente transferência de energia para P3HT. Nos espectros de emissão das blendas da **Figura 59 (b)**, uma intensa emissão de banda larga com energia intermediária também foi observada. Para separar essas contribuições, o espectro da blenda PFO-DMP:P3HT (5%) foi ajustado por curvas Gaussianas, apenas para estimar as posições de pico. O resultado é mostrado na **Figura 60**.

Figura 60 – a) Espectro de PL (Intensidade x Comprimento de onda); b) ajuste por gaussianas do espectro de fotoluminescência da blenda PFO-DMP:P3HT com 5% do aceitador (Intensidade x Energia).



Os parâmetros do ajuste mostrado na **Figura 60** são apresentados na Tabela I, abaixo.

Tabela 27 – Valores dos parâmetros obtidos através do ajuste mostrados na Figura 60.

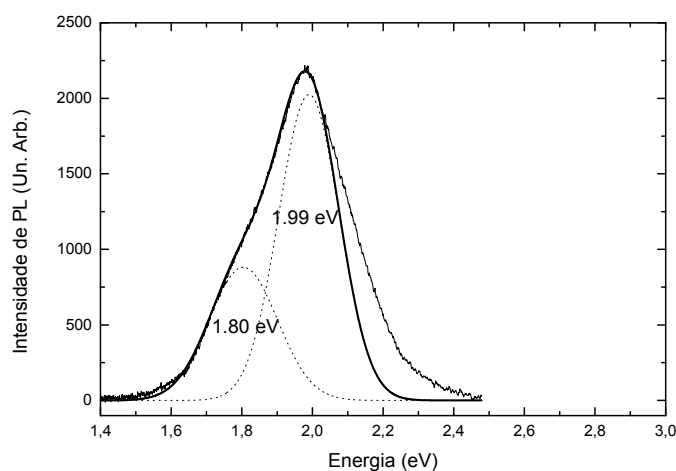
Pico	Posição (eV)	Posição (nm)	Largura de Linha (eV)
------	--------------	--------------	-----------------------

1	2,83	438	0,084
2	2,66	466	0,119
3	2,47	502	0,174
4	2,13	582	0,247
5	1,95	636	0,148
6	1,80	689	0,211

Com os valores da posição em energia do ajuste é possível relacionar os picos 1, 2 e 3 com as transições do PFO-DMP, e os picos 5 e 6 com as transições do P3HT, de acordo com os espectros de PL das amostras dos polímeros (PFO-DMP ou P3HT), também mostrado na **Figura 57**. Além destas transições, existe o pico 4, com energia intermediária, o qual não é observado no espectro de PL dos polímeros da **Figura 57** e não pode ser atribuído individualmente ao PFO-DMP nem ao P3HT. É interessante notar que, embora esta nova banda de emissão apareça nos espectros de PL das blendas, ela não aparece nos espectros de absorbância, que mostram apenas uma composição dos espectros dos polímeros individuais.

A fim de verificar o que acontece com este pico de emissão intermediário quando a amostra é excitada com fótons de energia que são absorvidos pelo P3HT, mas cuja energia está abaixo do gap de energia PFO-DMP, foi obtido um espectro de PL da blenda (PFO-DMP: P3HT 5%), excitado pela linha 488 nm do laser de Ar⁺ (**Figura 61**). A excitação está dentro da banda de absorção do P3HT (cerca de 70% do máximo de absorção) e fora da absorção do PFO-DMP (<5% de absorção). O espectro obtido é mostrado na **Figura 61**.

Figura 61 – Espectro de fotoluminescência da blenda de PFO-DMP:P3HT (5%) com excitação em 488 nm (linha fina) e ajuste dos dados pela soma (linha grossa) de duas curvas gaussianas (linhas pontilhadas).



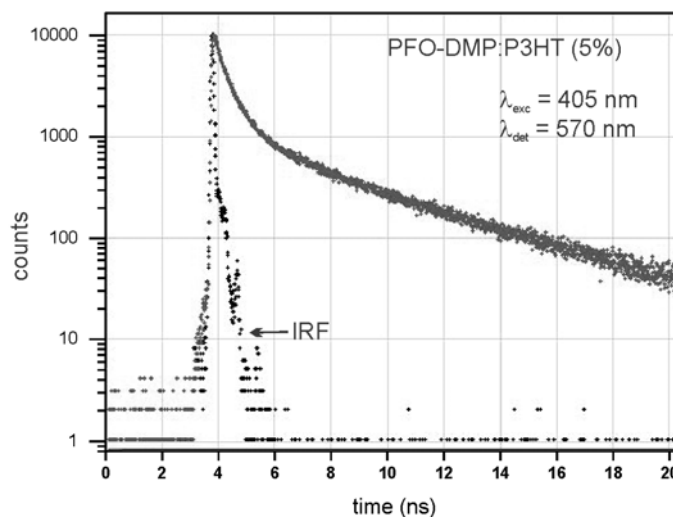
Na **Figura 61** também é mostrado o ajuste do espectro por duas curvas gaussianas, onde as linhas tracejadas mostram as curvas gaussianas, a linha mais grossa

representa a soma das curvas gaussianas e a linha fina contínua mostra o espectro experimental. Na comparação dos valores obtidos para os picos, 1,99 eV (623 nm) e 1,80 eV (689 nm) com os valores de emissão do P3HT obtido a partir da fig. 5 (1,95 eV um 1,80 eV), é possível atribuir esta emissão ao P3HT. Portanto, é possível concluir que a banda de energia intermediária observada em torno de 570 nm para a blenda de 5% só aparece quando o PFO-DMP é excitado.

Com a análise realizada até agora, é possível atribuir os picos de menores e maiores comprimentos de onda, observados nas blendas, à emissão dos polímeros individuais do PFO-DMP e do P3HT, respectivamente. Também foi possível excluir a atribuição do pico de emissão intermediária à emissão do P3HT. Uma hipótese para a atribuição desse pico intermediário é a formação do *exciplex* (*excited state complex*), que é uma interação entre uma molécula excitada e outra (quimicamente diferente) no estado fundamental^[13]. Em sólidos formados por uma mistura de moléculas quimicamente diferentes (blendas), em particular quando uma relação doador-aceitador é estabelecida, a formação dos estados interfaciais bimoleculares é altamente facilitada, conduzindo principalmente à formação de *exciplex* por transferência carga^[17]. Esses estados bimoleculares podem ser gerados pela absorção da luz (opticamente) ou pela injeção de portadores (eletricamente), podendo aparecer tanto na PL como na EL^[23].

A fim de verificar a hipótese de emissão *exciplex*, medidas de tempo de decaimento da fotoluminescência foram realizadas (ver seção 5.3), uma vez que o *exciplex* é caracterizado por um tempo de vida longo. As curvas de decaimento radiativo foram ajustadas por curvas de decaimento exponencial, como descrito na seção 5.3.1. A **Figura 62** mostra, como exemplo, a medida do decaimento de fluorescência para a blenda de 5% de P3HT.

Figura 62 – Medida do tempo de decaimento de fotoluminescência da blenda de PFO-DMP:P3HT (5%), com comprimento de onda de excitação de 405 nm e comprimento de onda de detecção de 570 nm.



Agora, serão analisados os resultados das medidas de tempo de decaimento de fluorescência, apresentadas na seção 5.3.1.

Para a medida do tempo de decaimento do polímero individual PFO-DMP (decaimento mostrado na **Figura 42** e resultados na **Tabela 12**), excitado em 405 nm e detectado em 464 nm (primeiro pico de vibracional), duas componentes são observadas. A mais curta ($\tau_1 = 0,18$ ns) é predominante ($f_1 = 95\%$) enquanto a mais longa ($\tau_2 = 0,81$ ns) tem uma pequena contribuição ($f_2 = 5\%$). O comportamento bi-exponencial do decaimento do PFO-DMP (estado sólido) pode ser atribuído à distribuição eletrônica de portadores excitados em duas populações diferentes: uma relacionada com as cadeias isoladas (maior tempo de decaimento, 0,81 ns) e uma relacionada com as cadeias mais suscetíveis a interações intercadeias^[60]. Para o polímero individual P3HT, onde as medidas de decaimento foram mostradas na **Figura 43**, foi usada apenas uma única componente exponencial em cada decaimento para o ajuste (**Tabela 13**). Foram utilizados dois comprimentos de onda de excitação (405 nm e 485 nm) e os resultados foram semelhantes: 0,47 e 0,46 ns, respectivamente.

Quanto às amostras das blends, os resultados obtidos dos ajustes dos decaimentos apresentados nas Figuras 27, 28 e 29, e que foram reorganizados nas tabelas 13 e 14, foram condensados e rerepresentados na Tabela 28, a seguir, onde são mostrados apenas os valores dos parâmetros principais de ajuste das duas componentes temporais (anotadas como

1 e 2) para as três blendas (5%, 10% e 20%). Esta tabela mostra os valores dos parâmetros decaimento τ (tempo de vida) e f (percentagem da intensidade de fluorescência), para detecção em 570 nm e em 640 nm.

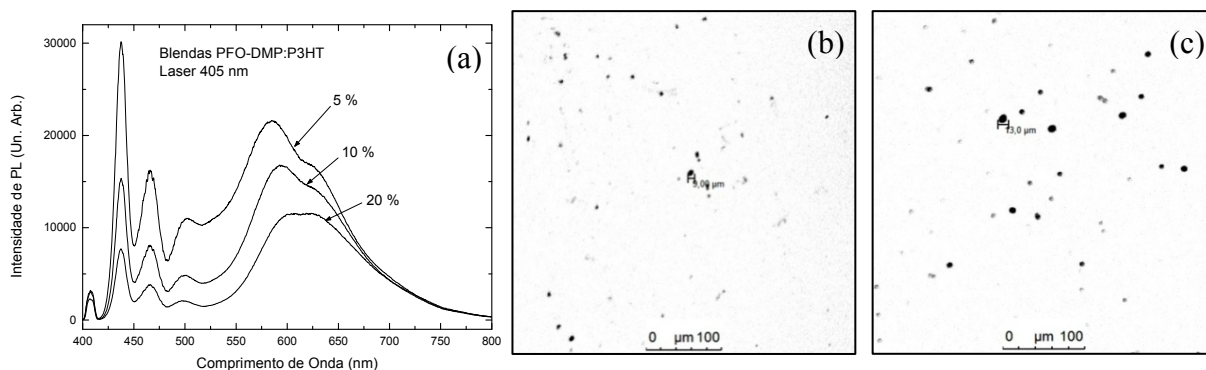
Tabela 28 – Parâmetros de ajuste para duas componentes exponenciais (1 e 2) para as amostras da blanda de PFO-DMP:P3HT com excitação em 405 nm e detecção em 570 nm e 640 nm.

Comp.	% P3HT	Detec. em 570 nm		Detec. em 640 nm	
		τ (ns)	f (%)	τ (ns)	f (%)
#1 (rápida)	20	0.40	84	0.46	82.1
	10	0.47	79	0.58	88.8
	5	0.64	39	0.70	67.0
#2 (lenta)	20	1.99	16	1.33	17.9
	10	2.74	21	2.36	11.2
	5	4.35	61	3.89	33.0

As medidas de tempo decaimento de emissão das blendas dão suporte à suposição do *exciplex*. Para a amostra de PFO-DMP:P3HT (5%), a componente de decaimento predominante (60%) do pico de emissão intermediário (~ 570 nm) tem um valor de tempo de vida de cerca de 4,4 ns. Este valor é maior do que os tempos de vida relacionados com o PFO-DMP (abaixo do limite de detecção do equipamento, $<0,1$ ns) e com o P3HT (0,7 ns). Existem alguns trabalhos na literatura que relatam um tempo de vida para o *exciplex* semelhante a este (alguns ns)[22,71,72].

Levando-se em conta a atribuição dos picos observados nas amostras das blendas, é interessante analisar as características dos espectros apresentados anteriormente que reforçam esta análise. Quando os espectros de PL das blendas são novamente analisados e comparados com as imagens de microscopia de fluorescência confocal (apresentadas na seção 5.4), é possível extrair mais informações sobre a possibilidade de formação de *exciplex*. A **Figura 63**, a seguir, mostra os espectros de PL das blendas PFO-DMP:P3HT (5, 10 e 20%) e as medidas de microscopia confocal das blendas de 5 e 20%.

Figura 63 – (a) Espectros de PL das blendas 5, 10 e 20%, e as imagens de microscopia confocal de amostras das blendas (b) 5% e (c) 20%.

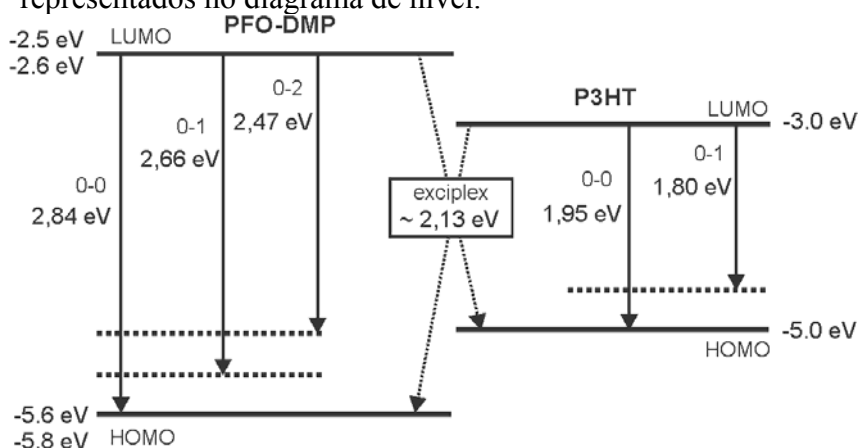


Ao analisar as imagens de microscopia confocal, é possível ver a formação de domínios de P3HT, tornando evidente a separação de fase entre os dois polímeros e, à medida que aumenta a concentração de P3HT (de 5% a 20%), é interessante notar que não é o número de domínios que aumenta significativamente, mas os seus diâmetros médios. Por outro lado, os espectros das blendas mostram que há um aumento na intensidade do pico relacionado com a emissão atribuída ao *exciplex* (550-600 nm), à medida que a concentração do P3HT diminui, isto é, a intensidade de emissão da blenda de 5% é maior do que a intensidade emitida pela blenda de 20%. Relacionando estes dois resultados, é possível inferir que a intensidade da emissão dessa banda intermediária está relacionada com o tamanho dos domínios, o que por sua vez é uma característica dos processos interfaciais, uma vez que a diminuição do volume de domínio aumenta a relação superfície/volume. Este resultado também é consistente com a ideia de *exciplex*, desde que o *exciplex* é um estado bimolecular excitado de curto alcance e, desta forma, só ocorre na interface entre os materiais (PFO-DMP/P3HT). Outro efeito que pode ser observado quando se compara os espectros das blendas é que a posição do espectro de emissão é ligeiramente deslocado para o vermelho na medida em que a concentração de P3HT aumenta.

Como discutido anteriormente (seção 2.3.1), existem muitos trabalhos na literatura que relatam a emissão *exciplex* em heterojunção *bulk*. No entanto, ao contrário do presente caso, o que esses trabalhos têm em comum é que a formação *exciplex* sempre ocorre na interface dos materiais, onde $E_{LUMO}^P > E_{LUMO}^A$ e $E_{VOMO}^P > E_{VOMO}^A$ (no caso de semicondutores inorgânicos este tipo de interface é chamada de interface do tipo II), e, assim, devido à barreira de potencial, os polarons elétron tendem a ficar de um lado da interface e os polarons buraco no lado oposto.

Neste trabalho, a situação é diferente. Como mostrado no diagrama de níveis apresentados na **Figura 58**, a interface entre os polímeros P3HT e PFO-DMP é denominada tipo I ($E_{LUMO}^{PFO} > E_{LUMO}^{P3HT}$ e $E_{HOMO}^{P3HT} > E_{HOMO}^{PFO}$). Na **Figura 64**, a seguir, o diagrama da **Figura 58** é redesenhado, para que mostre os valores das transições observadas, onde os valores são obtidos da **Tabela 27**.

Figura 64 – Valores de energia de transição para a blenda PFO-DMP:P3HT (5%), representados no diagrama de nível.

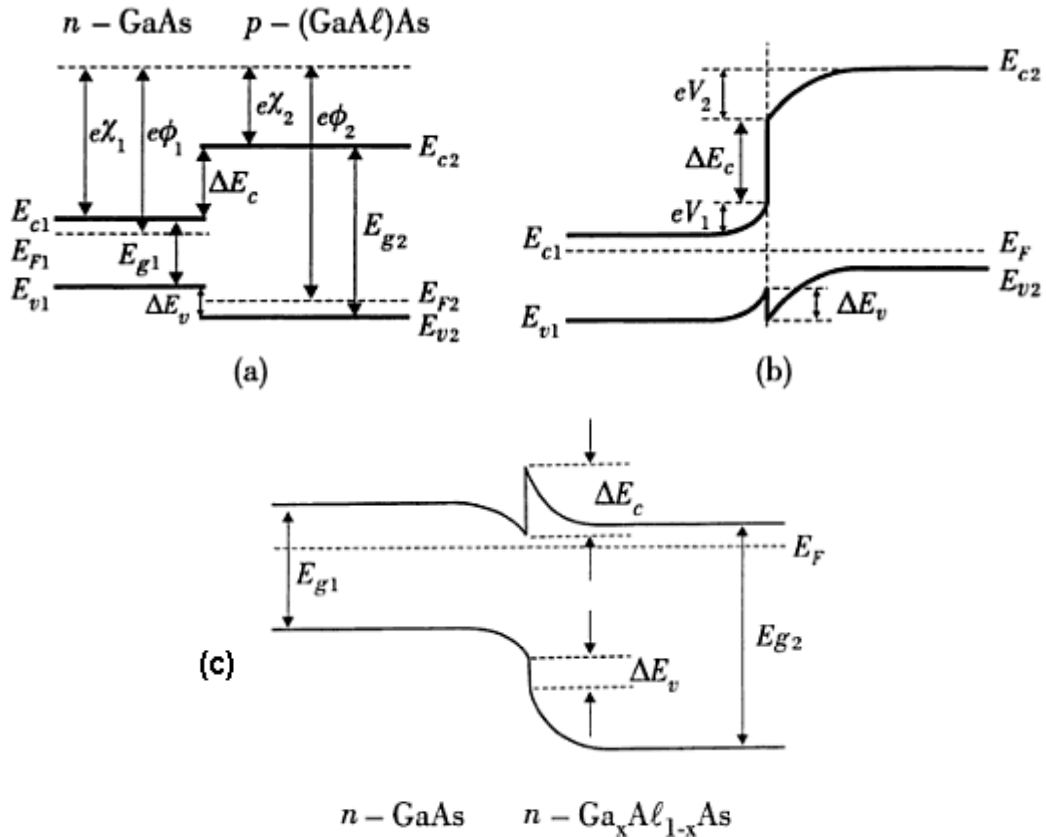


Se a formação de *exciplex* neste tipo de interface é possível, ela pode ocorrer tanto pela interação do elétron no LUMO do PFO-DMP com um buraco no HOMO do P3HT quanto pela interação na situação inversa (elétron do LUMO do P3HT e buraco do HOMO do PFO-DMP).

Em princípio, o problema com este modelo (a formação do *exciplex* por transferência de carga na interface de tipo I) é que nesse tipo de interface é esperado que ocorresse a transferência de energia e/ou de carga (de ambos os portadores) do doador para o receptor.

Uma possível razão para a separação de carga é a possibilidade de ocorrer a formação de uma barreira de potencial, na interface, para um dos portadores. Uma hipótese para a formação desta barreira de potencial é o entortamento da banda (*band bending*) que pode ocorrer na interface entre os dois materiais. Esse *band bending* ocorre devido ao alinhamento do nível de Fermi combinado com o fato de que as separações energéticas entre os HOMOs e os LUMOs dos dois materiais são mantidas constantes, de modo semelhante ao que acontece com as bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos[73,74,75]. Dois exemplos de formação de barreira devido ao *band bending*, em uma heteroestrutura inorgânica do tipo I, são mostrados na **Figura 65**.

Figura 65 – Entortamento das bandas (*band bending*) em heteroestruturas de GaAs/Ga_xAl_{1-x}As dopadas: (a) Níveis de energia com o GaAs (tipo n) e o GaAlAs (tipo p); (b) *band bending* resultante da situação mostrada em (a); (c) *band bending* resultante quando ambos (GaAs e GaAlAs) são dopados tipo n (Figura adaptada da Ref. [75]).

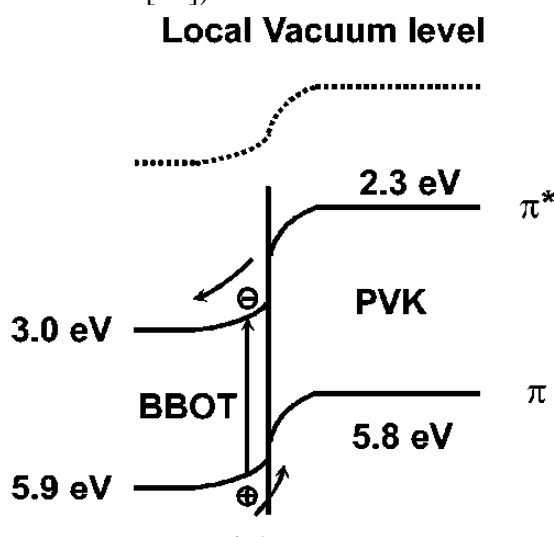


No caso do presente trabalho, esse *band bending* poderia causar a captura de um tipo de portador do doador e iria empurrar o outro tipo de portador para o aceitador, levando a uma quebra do éxciton e a criação de uma carga positiva em um lado da interface e uma carga negativa no outro lado, assim possibilitando a formação do *exciplex*.

Apesar do *band bending* em semicondutores inorgânicos ter sido, há muito tempo, bem descrito e discutido na literatura, só recentemente o *band bending* em interfaces orgânicas tem sido estudado de forma mais sistemática, utilizando principalmente espectroscopia de excitação de raios-X (XPS), espectroscopia de fotoemissão UV (ver, por exemplo, Refs. [76,77,78,79,80]) e técnicas de espectroscopia de fotovoltagem de superfície^[81]. Em pelo menos um trabalho, o *band bending* é mostrado não só na interface orgânica-orgânica, mas também na superfície orgânica, e nesse trabalho, Yang e colaboradores^[81] mostram que em seus resultados de filmes de PVK e BBOT, a banda na superfície do filme de PVK tem um entortamento para baixo e uma camada de depleção de

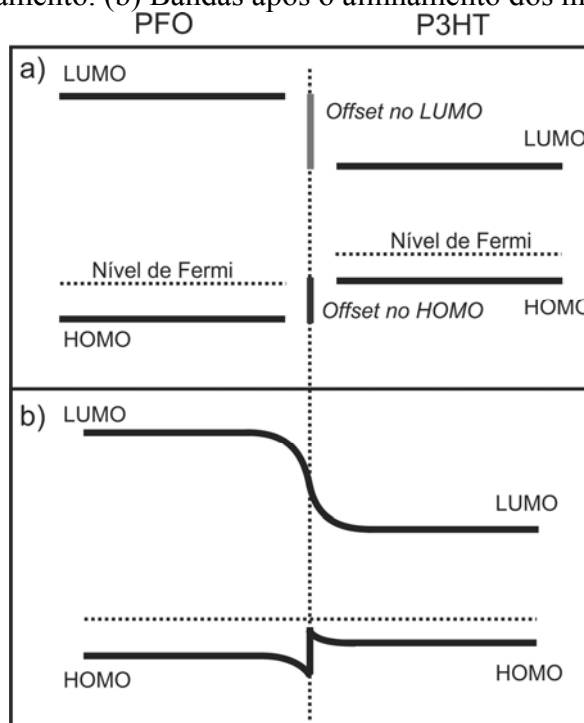
buracos, enquanto na superfície do BBOT tem um entortamento da banda para cima e uma camada de depleção de elétrons. De uma maneira prática, o PVK é considerado transportador de buracos enquanto o BBOT é transportador de elétrons, e possui um comportamento semelhante ao de um semicondutor inorgânico do tipo p (PVK) e do tipo n (BBOT) em equilíbrio térmico. Na Figura 66, retirada da Ref. [81], é mostrado como o realinhamento dos níveis resulta no entortamento das bandas π e π^* (HOMO e LUMO) na interface polimérica.

Figura 66 – *Band bending* presente na heteroestrutura orgânica semicondutora BBOT/PVK (Figura retirada da Ref. [81]).



Se este comportamento é geral e/ou pode ser aplicado ao caso em que os dois polímeros, PFO-DMP e P3HT, são considerados transportadores de buracos, o alinhamento do nível de Fermi de ambos os polímeros iria criar um *band bending* descendente no lado do PFO-DMP e ascendente (em direção à interface) no lado do P3HT, o que formaria uma barreira triangular de potencial, para os buracos, no PFO-DMP, e uma curvatura para elétrons, para baixo, a partir do PFO-DMP em direção ao P3HT. Esse novo alinhamento energético é mostrado na Figura 67, a seguir.

Figura 67 – Entortamento das bandas proposto para a heteroestrutura PFO/P3HT. (a) Bandas antes do alinhamento. (b) Bandas após o alinhamento dos níveis de Fermi.



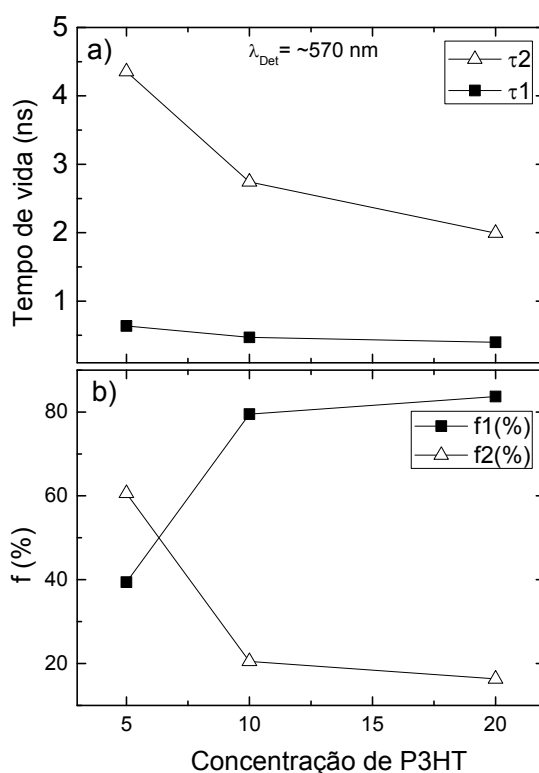
Esta estrutura de banda irá agir sobre os éxcitons formados no lado do PFO-DMP, mantendo o buraco no lado do PFO-DMP e forçando o elétron a ir para o lado do P3HT, de onde, dependendo das condições específicas, ou poderia interagir com o buraco no lado PFO-DMP formando o *exciplex* por transferência de carga ou pode ser forçado a mover-se para longe da interface no sentido do interior do domínio de P3HT.

Desta forma, a fim de analisar a energia da emissão do *exciplex*, é necessário subtrair da diferença entre o HOMO do PFO-DMP e o LUMO do P3HT, a energia de ligação do *exciplex*. Além disso, o alinhamento dos níveis Fermi levam à uma redução da posição do LUMO do P3HT. De acordo com Kalinovski^[17], a energia de ligação do *exciplex* é dada pela atração de Coulomb entre o par elétron-buraco, levando em conta a constante dielétrica e a distância entre as cargas nos polímeros. Portanto, como a energia da emissão intermediária (2,13 eV) é menor do que a diferença de energia entre o LUMO do P3HT e o HOMO do PFO-DMP (com uma quantidade suficiente para levar em conta a energia de ligação do *exciplex* e um abaixamento do LUMO do P3HT) e é maior do que a emissão do P3HT, esta emissão intermediária é perfeitamente compatível com a emissão de *exciplex* nas condições discutidas acima.

A seguir, os resultados experimentais obtidos das medidas dos decaimentos em função da porcentagem de P3HT na blenda serão analisados.

Como discutido anteriormente, a análise dos resultados de fotoluminescência mostram a grande influência da porcentagem de P3HT na blenda sobre as características da emissão do *exciplex*, uma vez que a emissão proveniente do *exciplex* diminui significativamente na medida em que a concentração de P3HT varia de 5 a 20%. Esta influência é observada também no comportamento dos resultados de tempo de vida de emissão. A **Figura 68** mostra a evolução dos parâmetros do decaimento exponencial, τ (tempo de vida) e f (porcentagem de contribuição da emissão em particular, pelo *exciplex* ou pelo P3HT, para a emissão total), como uma função da concentração de P3HT, para detecção em 570 nm (região espectral da emissão do *exciplex*).

Figura 68 – Parâmetros de decaimento de emissão (τ e f) em função da concentração do P3HT, com detecção em 570 nm; (a) Tempo de vida e (b) percentual de contribuição.



A **Figura 68** (a) mostra que o parâmetro de ajuste τ_2 (componente lenta), relacionada com a emissão do *exciplex*, diminui com o aumento da concentração do P3HT de 5% para 20% (de 4,4 para 2,0 ns). Já a **Figura 68** (b) mostra que, para 5% de P3HT na blenda a contribuição da emissão do *exciplex* para a emissão total (f_2) é predominante (~ 60%), mas para 10% de P3HT esta contribuição (f_2) diminui para 20 %, enquanto ocorre um aumento da

contribuição da emissão do P3HT (de 40% (em 5% de P3HT) para 80% (em 10% de P3HT)). Estes resultados mostram que com o aumento da concentração relativa de P3HT há um aumento na transferência de energia e/ou da transferência de carga do PFO-DMP e do *exciplex* para as cadeias poliméricas de P3HT e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da intensidade e do tempo de vida das emissões tanto do PFO-DMP quanto do *exciplex*, levando a um aumento relativo da contribuição do P3HT para a emissão total.

A seguir, o modelo baseado no *band bending* interfacial será usado para explicar as alterações nos processos fotofísicos que ocorrem quando a porcentagem de P3HT é variada na blenda.

Para uma alta porcentagem de P3HT nas blends (20%), os domínios de P3HT são maiores e, de acordo com o nosso modelo, quando o exciton é formado no lado do PFO-DMP e chega à interface, a barreira no HOMO mantém o buraco no lado do PFO-DMP, mas o elétron, no LUMO, é forçado a ir para o lado do P3HT. No início, o elétron, no lado do P3HT, ainda tem alguma interação com o buraco no lado PFO-DMP (e poderia ser considerado um *exciplex* por transferência de carga), mas o gradiente de energia potencial afasta o elétron da interface, quebrando assim o *exciplex*. Portanto, somente os *exciplexes* que recombinam em um curto espaço de tempo irão contribuir para a emissão de radiação e, conseqüentemente, a intensidade de emissão e o tempo médio de recombinação serão mais baixos.

À medida que a porcentagem de P3HT diminui (5%), o elétron que é transferido para o P3HT é restrito a uma pequena região (domínio pequeno de P3HT) e, além disso, como os elétrons que estão confinados nesta região se repelem, uma força no sentido oposto age sobre eles, o que tende a mantê-los mais próximos da interface, por isso, mesmo os *exciplexes* que não se recombinaram num curto espaço de tempo podem se recombinar e, como consequência, tanto o tempo de decaimento do *exciplex* quanto a intensidade de sua emissão aumentam. Portanto, à medida que diminui a porcentagem de P3HT na amostra, os comportamentos observados para todos os parâmetros espectrais da PL na **Figura 63** (a), bem como para o tempo de decaimento e porcentagem das emissões dadas pela **Figura 68**, são explicados por este modelo, ou seja: o aumento da intensidade das emissões do *exciplex* e do PFO-DMP, o pequeno *blueshift* da emissão do *exciplex*, o aumento do tempo de vida do *exciplex*, e o aumento acentuado da intensidade relativa da emissão do *exciplex* na região espectral *exciplex*/P3HT para a porcentagem de 5% de P3HT.

Além dos resultados de PL e de tempo de vida, também é possível relacionar os resultados obtidos através da análise da elipsometria de emissão (seção 5.5) com

o modelo apresentado anteriormente. Os valores para a polarização total da emissão dos diferentes picos (PFO-DMP, *exciplex* e P3HT) na blenda são bem diferentes entre si (33 % (PFO-DMP), 41 % (*exciplex*) e 18 % (P3HT), para a blenda de 5%), indicando que possuem uma natureza diferente. Além da diferença do valor da polarização, é possível relacionar esse alto valor de polarização do pico intermediário (41 %) com a emissão do *exciplex*. Huang e colaboradores^[20] mostram através de cálculos e confirmam com medidas de anisotropia resolvida no tempo, que a emissão do *exciplex* possui um grau de polarização maior.

Até o presente momento não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que relata resultados semelhantes, portanto esta é a primeira vez que um *exciplex* formado em uma heterointerface do tipo I é relatado e também que esta formação é explicada por um modelo de *band bending* na interface. De Lucia e colaboradores^[82] também relataram uma emissão *exciplex* encontrada numa região de energia intermédia à da emissão de cada uma das camadas isoladas. O sistema utilizado neste caso é formado pelos polímeros PVK e PPyVPR₂V (R=C₁₂H₂₅), onde a posição do LUMO do PVK é um pouco mais baixa do que o LUMO do PPyVPR₂V (R=C₁₂H₂₅), e as energias de *gap* dos materiais são de 3,29 e 2,00 eV, respectivamente. A emissão intermediária, em 2,55 eV, foi explicada como sendo a emissão de um *exciplex* formado pela interação dos orbitais moleculares LUMOs do PVK e do PPyVPR₂V (R=C₁₂H₂₅) e entre os orbitais moleculares HOMOs do PVK com os orbitais moleculares não-ligantes do PPyVPR₂V (que aparecem devido ao átomo de nitrogênio do PPyVPR₂V). É possível analisar esse resultado no contexto do modelo apresentado nessa tese, considerando que esta emissão (em 2,55 eV) é compatível com o nosso modelo que leva em conta o alinhamento do nível de Fermi e o *band bending* na interface.

CONCLUSÕES

As propriedades ópticas e morfológicas de filmes formados por blendas de PFO-DMP:P3HT, com diferentes porcentagens de P3HT, foram estudadas através de técnicas de absorção, fotoluminescência, medida de tempo de vida de fluorescência e microscopia confocal de fluorescência e elipsometria de emissão.

Observou-se que, quando o PFO-DMP (doador) é excitado, além das emissões dos polímeros individuais, uma emissão de energia intermediária às energias de emissão de cada um dos polímeros é observada. Essa emissão tem um tempo de decaimento mais longo do que aqueles encontrados nos polímeros individuais PFO-DMO e P3HT. A microscopia de fluorescência revelou que as moléculas do polímero de P3HT formam domínios esféricos nas blendas, cujo tamanho médio depende da porcentagem de P3HT.

Devido às suas características particulares, essa banda intermediária foi atribuída à emissão de *exciplex* por transferência de carga, formado na interface entre os dois materiais. Ao contrário do que é normalmente encontrada na literatura, onde a formação de *exciplex* está relacionada com a interface do tipo II, no caso do trabalho realizado nessa tese o *exciplex* é observado na interface do tipo I (i. e., $E_{LUMO}^{PFO} > E_{LUMO}^{P3HT}$ and $E_{HOMO}^{P3HT} > E_{HOMO}^{PFO}$).

Pelo que temos conhecimento, a formação de um *exciplex* em uma interface do tipo I nunca foi relatada antes. De modo a explicar a possibilidade da formação inesperada de um *exciplex* em uma interface de tipo I, foi proposto um modelo no qual é considerada a formação de uma barreira de potencial em uma das bandas de energia da interface doador/aceitador. Esta barreira de potencial age mantendo os buracos de um dos lados da interface e os elétrons do outro.

Em materiais semicondutores inorgânicos existe a possibilidade de aparecer uma barreira de potencial devido ao realinhamento dos níveis de energia. Esse efeito é comumente observado e pode levar a uma curvatura da banda na interface doador-aceitador. No caso dessa tese, em que os dois materiais são transportadores de buraco (e podem ser considerados como dopados do tipo p), uma curvatura na banda pode aparecer de tal modo que o buraco é mantido no doador (PFO-DMP) e o elétron é transferido para o aceitador (P3HT), permitindo que, sob certas circunstâncias, ocorra a formação do *exciplex*.

Este modelo é compatível com todos os resultados experimentais observados neste trabalho, e dá uma explicação para as mudanças nos processos fotofísicos das blendas em função da porcentagem de P3HT na amostra.

Além disso, a emissão total, que compreende a emissão de dois polímeros e a do exciplex, cobre toda a região espectral do visível, fazendo essa blenda uma candidata para a realização de investigações com o objetivo de utilizá-la na fabricação de WOLEDs para iluminação.

REFERÊNCIAS

1. MONKMAN, A. P. "Singlet Generation from Triplet Excitons in Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes". **Material Science**, p. 670130, (2013).
2. ZHANG, X.; KALE, D. M.; JENEKHE, S. A. "Electroluminescence of Multicomponent Conjugated Polymers. 2. Photophysics and Enhancement of Electroluminescence from Blends of Polyquinolines". **Macromolecules** **2002**, **35**, **382-393**, v. 35, p. 382-393, (2002).
3. XIAO, S. et al. "Effects of solvent on fabrication of polymeric light emitting devices". **Materials Letters**, v. 59, p. 694– 696, (2005).
4. KREOUZIS, T.; BRADLEY, D. D. C.; CAMPBELL, A. J. "Hole and electron transport in poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)". **Organic Light-Emitting Materials and Devices**, v. 5214, p. 141, (2004).
5. GONG, X. et al. "Bulk Heterojunction Solar Cells with Large Open-Circuit Voltage: Electron Transfer with Small Donor-Acceptor Energy Offset". **Adv. Mater.**, v. 23, n. 2272-2277, (2011).
6. BENSON-SMITH, J. J. et al. "Formation of a Ground-State Charge-Transfer Complex in Polyfluorene/[6,6]-Phenyl-C61 Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Blend Films and Its Role in the Function of Polymer/PCBM Solar Cells". **Adv. Funct. Mater.**, v. 17, p. 451– 457, (2007).
7. CENTORE, R. et al. "Perylene diimides functionalized with N-thiadiazole substituents: Synthesis and electronic properties in OFET devices". **Organic Electronics**, v. 13, p. 2083, (2012).
8. ONOJIMA, N.; TAKAHASHI, S.; KATO, T. "Pentacene-based organic field-effect transistors with poly(methyl methacrylate) top-gate insulators fabricated by electrostatic spray deposition". **Synthetic Metals**, v. 177, p. 72, (2013).
9. TESSLER, N. et al. "Material and device related properties in the context of the possible making of electrically pumped polymer laser". **Thin Solid Films** **363 (2000) 64±67**, v. 363, p. 64-67, (2000).
10. DE DEUS, J. F. et al. "White light emitting devices by doping polyfluorene with two red emitters". **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 253, p. 45– 51, (2013).
11. HUANG, J. et al. "Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices". **Adv. Mater.** **2006**, **18**, **114–117**, v. 18, p. 114-117, (2006).
12. KAMTEKAR, K.; MONKMAN, A. P.; BRYCE, M. R. "Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs)". **Adv. Mater.**, v. 22, p. 572-582, (2010).
13. VALEUR, B. "**Molecular Fluorescence**". Paris: Wiley-VCH Verlag GmbH, (2001).
14. JENEKHE, S. A.; OSAHANI, J. A. "Excimers and Exciplexes of Conjugated Polymers". **Science**, v. 265, p. 765, (1994).
15. DOU, F.; ZHANG, X.-P. "Charge Transfer Channels in Formation of Exciplex in Polymer Blends". **CHIN.PHYS. LETT.**, v. 28, p. 097802, (2011).
16. THOMPSON, J. et al. "White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode?" **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 560, (2001).

17. KALINOWSKI, J. "Excimers and exciplexes in organic electroluminescence". **Materials Science-Poland**, v. 27, p. 735, (2009).
18. LI, F. et al. "Blue-light-emitting organic electroluminescence via exciplex emission based on a fluorene derivative". **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 37, p. 1613, (2004).
19. BENSON-SMITH, J. J. et al. "Long-Lived Exciplex Formation and Delayed Exciton Emission in Bulk Heterojunction Blends of Silole Derivative and Polyfluorene Copolymer: The Role of Morphology on Exciplex Formation and Charge Separation". **J. Phys. Chem. B**, v. 113, p. 7794-7799, (2009).
20. HUANG, Y.-S. et al. "Electronic structures of interfacial states formed at polymeric semiconductor heterojunctions". **Nature Materials**, v. 7, p. 483, (2008).
21. GEBLER, D. D. et al. "Exciplex emission in bilayer polymer light-emitting devices. **Appl. Phys. Lett.** **70, 1644 (1997)**, v. 70, p. 1644, (1997).
22. CURY, L. A. et al. "Long range energy transfer in conjugated polymer sequential bilayers". **J. Chem. Phys.**, v. 134, p. 104903, (2011).
23. MCNEILL, C. R.; GREENHAM, N. C. "Conjugated-Polymer Blends for Optoelectronics". **Adv. Mater.**, v. 21, p. 3840, (2009).
24. COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOW, F. "**Quantum Mechanics**". Paris: Hermann, v. I, 1977.
25. ATKINS, P.; DE PAULA, J. "**Atkin's Physical Chemistry**". 8ª. ed. New York: Oxford, v. Unico, (2006).
26. HOFFMAN, R. V. "**ORGANIC CHEMISTRY: AN INTERMEDIATE TEXT**". 2nd edição. ed. [S.I.]: JOHN WILEY & SONS, INC, (2004).
27. DIAS, I. F. L.; DA SILVA, M. A. T. "**Polímeros Semicondutores**". São Paulo: Livraria de Física, (2012).
28. LAKOWICZ, J. R. "**Principles of Fluorescence Spectroscopy**". 3ª Edição. ed. Nova Iorque: Springer, (2006).
29. FORSTER, V. T. "Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz". **Annalen der Physik. G. Folge. Band 2.**, p. 55, (1948).
30. HORVÁTH, A.; STEVENSON, K. L. "Transition metal complex exciplexes". **Coordination Chemistry Reviews**, v. 153, p. 57-82, (1996).
31. BARFORD, W. "**Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**". Nova Iorque: Oxford, (2005).
32. FROMMER, J. E. "Conducting polymer solutions". **Acc. Chem. Res.**, v. 19 (1), p. pp 2-9, (1986).
33. ELSENBAUMER, R. L.; JEN, K. Y.; OBOODI, R. "PROCESSIBLE AND ENVIRONMENTALLY STABLE CONDUCTING POLYMERS". **Synthetic Metals**, v. 15, p. 169-174, (1986).
34. MCCULLOUGH, R. D. "The Chemistry of Conducting Polythiophenes". **Adv. Mater.**, v. 10, p. 93, (1998).
35. MCCULLOUGH, R. D. et al. "Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes)". **J. Org. Chem.**, v. 58, p. 904-912, (1993).
36. SUGIMOTO, R. et al. **Chem. Express**, v. 1, p. 635, (1986).
37. THERÉZIO, E. M. "SÍNTESE ELETROQUÍMICA, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO POLI(3-OCTILTIOFENO)(P3OT)". **Dissertação**

- de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, 2009.
38. THERÉZIO, E. M. et al. "Emission ellipsometry as a tool for optimizing the electrosynthesis of conjugated polymers thin films". **Thin Solid Films**, v. 527, p. 255–260, (2013).
 39. VELDMAN, D.; MESKERS, S. C. J.; JANSSEN, R. A. J. "The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor–Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells". **Adv. Funct. Mater.** **2009,19, 1939–1948**, v. 19, p. 1939-1948, (2009).
 40. ZHAO, Y.; WANG, X.; SHU, F. "Investigation of multi-donor bulk-heterojunction photovoltaic cells based on P3HT:PCBM system". **Solar Energy Materials & Solar Cells** **95 (2011) 684–687**, v. 95, p. 684-687, (2011).
 41. IRWIN, M. D. et al. "Consequences of Anode Interfacial Layer Deletion. HCl-Treated ITO in P3HT:PCBM-Based Bulk-Heterojunction Organic Photovoltaic Devices". **Langmuir**, v. 26, p. 2584, (2013).
 42. CHOULIS, S. A. et al. "High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene)". **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 85, p. 3890, (2004).
 43. SHI, W. et al. "Performance enhancement of poly(3-hexylthiophene) organic field-effect transistor by inserting poly(methylmethacrylate) buffer layer. **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, p. 111607, (2013).
 44. DENNLER, G.; SCHARBER, C.; BRABEC, C. J. "Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells". **Adv. Mater.**, v. 21, p. 1323-1338, (2009).
 45. LIAO, S. S. et al. **Appl. Phys. Lett**, v. 76, p. 3582, (2000).
 46. CAMPBELL, A. J.; BRADLEY, D. D. C.; ANTONIADIS, H. **J. Appl. Phys.**, v. 89, p. 3343, (2001).
 47. GRELL, M. et al. "Interplay of Physical Structure and Photophysics for a Liquid Crystalline Polyfluorene". **Macromolecules**, v. 32, p. 5810, (1999).
 48. ARIU, M. et al. "Exciton migration in b-phase poly(9,9-dioctylfluorene)". **PHYSICAL REVIEW B**, v. 67, p. 195333, (2003).
 49. PRINS, P. et al. "Enhanced charge-carrier mobility in beta-phase polyfluorene". **PHYSICAL REVIEW B**, v. 74, p. 113203, (2006).
 50. CHEN, S. H. et al. "Crystalline Forms and Emission Behavior of Poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorene)". **Macromolecules**, v. 38, p. 379, (2005).
 51. SCHERF, U.; LIST, E. J. W. "Semiconducting Polyfluorenes - Towards Reliable Structure-Property Relationships". **Adv. Materials**, v. 14, p. 477, (2002).
 52. ARREDONDO, B. et al. "On the electrical degradation and green band formation in a- and b-phase poly(9,9-dioctylfluorene) polymer light-emitting diodes". **Solid-State Electronics**, v. 61, p. 46, (2011).
 53. ZHAO, W.; CAO, T.; WHITE, J. M. "On the Origin of Green Emission in Polyfluorene Polymers: The Roles of Thermal Oxidation Degradation and Crosslinking". **Adv. Funct. Mater.**, v. 14, p. 783, (2004).
 54. CHEN, X. et al. "Green Emission from End-Group-Enhanced Aggregation in Polydioctylfluorene". **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 17496-17502, (2005).
 55. GAAL, M.; LIST, E. J. W.; SCHERF, U. "Excimers or Emissive On-Chain Defects?" **Macromolecules**, v. 36, p. 4236-4237, (2003).
 56. SIMS, M. et al. "Understanding the Origin of the 535 nm Emission Band in Oxidized

- Poly(9,9-dioctylfluorene): The Essential Role of Inter-Chain-Segment Interactions". **Adv. Funct. Mater.**, p. 765, (2004).
57. EDINBURGH Photonics, "FAST - Advanced Analysis of Fluorescence Kinetics". **Operating Instructions - Issue 6**, (2011).
 58. FILHO, P. A. "Efeitos de Ordenamento na Polarização da Luz Emitida por Filmes Poliméricos Semicondutores". **Tese de Doutorado - UFU**, Uberlândia, (2007).
 59. BRADLEY, D. D. C. et al. "Influence of Aggregation on the Optical Properties of a Polyfluorene". **SPIE-Optical Probes of Conjugated Polymers**, v. 3145, p. 254, (1997).
 60. NOME, R. A. et al. "Electronic energy transfer between poly(9,9-dihexylfluorene-2,2-diyil) and MEH-PPV: A photophysical study in solutions and in the solid state". **Synthetic Metals**, v. 161, p. 2154-2161, (2011).
 61. WU, C.; MCNEILL, J. "Swelling-Controlled Polymer Phase and Fluorescence Properties of Polyfluorene Nanoparticles". **Langmuir**, v. 24, p. 5855-5861, (2008).
 62. SILVA, C. et al. "Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor: the influence of interchain order". **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 14, p. 9803–9824, (2002).
 63. JARZAB, D. et al. "Charge-Separation Dynamics in Inorganic–Organic Ternary Blends for Efficient Infrared Photodiodes". **Adv. Funct. Mater.**, v. 21, p. 1988–1992, (2011).
 64. PIRIS, J. et al. "Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends". **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 14500–14506, (2009).
 65. JARZAB, D. et al. "Charge Transfer Dynamics in Polymer Fullerene Blends for Efficient Solar Cells". **J. Phys. Chem. B**, v. 113, p. 16513–16517, (2009).
 66. DE DEUS, J. F. et al. "Polyfluorene based blends for white light emission". **Organic Electronics**, v. 12, p. 1493, (2011).
 67. QUITES, F. J. et al. "Facile control of system-bath interactions and the formation of crystalline phases of poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(9,9-di-
 68. GONG., X. et al. "Excitation energy transfer from polyfluorene to fluorenone defects". **Synthetic Metals**, v. 141, p. 17-20, (2004).
 69. WEINFURTNER, K.-H. et al. "Highly efficient pure blue electroluminescence from polyfluorene: Influence of the molecular weight distribution on the aggregation tendency". **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 2502, p. 2502, (2000).
 70. RONCALI, J. "Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications". **Chem. Rev.**, v. 92, p. 711-738, (1992).
 71. OFFERMANS, T. et al. "Exciplex dynamics in a blend of pi-conjugated polymers with electron donating and accepting properties: MDMO-PPV and PCNEPV". **PHYSICAL REVIEW B**, v. 72, p. 045213, (2005).
 72. STEWART, D. J. et al. "Exciplex Formation in Blended Spin-Cast Films of Fluorene-linked Dyes and Bisphthalimide Quenchers". **J. Phys. Chem. A**, v. 117, p. 3909, (2013).
 73. YU, P. Y.; CARDONA, M. "**Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**". [S.l.]: Springer.
 74. WEISBUCH, C.; VINTER, B. "**Quantum Semiconductor Structures: Fundamentals and application**". San Diego, CA: Academic Press, (1991).
 75. REZENDE, S. M. "**Materiais e Dispositivos Eletrônicos**". 2ª Ed. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2004.
 76. SCHLAF, R. et al. "Determination of frontier orbital alignment and band bending at an organic semiconductor heterointerface by combined x-ray and ultraviolet photoemission

- measurements". **Appl. Phys. Lett.**, v. 73, p. 1026, (1998).
77. FORSYTHE, E. W. et al. "Interface analysis of naphthyl-substituted benzidine derivative and tris-8-(hydroxyquinoline) aluminum using ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopy". **J. Vac. Sci. Technol. A**, v. 17, p. 3429, (1999).
78. LAU, K. M. et al. "Interfacial electronic structure of copper phthalocyanine and copper hexadecafluorophthalocyanine studied by photoemission". **Appl. Phys. Lett.** **88**, 173513 (2006), v. 88, p. 173513, (2006).
79. SO, F. **ORGANIC ELECTRONICS, Materials, Processing, Devices and Applications**. [S.l.]: CRC Press. Taylor & Francis Group, (2010).
80. SCHLAF, R. et al. "Observation of strong band bending in perylene tetracarboxylic dianhydride thin films grown on SnS₂". **J. Appl. Phys.**, v. 86, p. 1499, (1999).
81. YANG, J. et al. "Photoexcited carriers in organic light emitting materials and blended films observed by surface photovoltage spectroscopy". **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 155209, (2005).
82. DE LUCIA, F. C. et al. "Exciplex dynamics and emission from nonbonding energy levels in electronic polymer blends and bilayers." **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 235204, (2002).