



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARCO AURÉLIO TOLEDO DA SILVA

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE MEH-PPV
E BDMO-PPV DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES TIPOS
DE SUBSTRATOS**

Londrina
2009

MARCO AURÉLIO TOLEDO DA SILVA

**PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE MEH-PPV
E BDMO-PPV DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES TIPOS
DE SUBSTRATOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias

Londrina
2009

Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586p Silva, Marco Aurélio Toledo da.
Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos / Marco Aurélio Toledo da Silva. – Londrina, 2009.
174 f. : il.

Orientador: Ivan Frederico Lupiano Dias.
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2009.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros semicondutores – Teses. 2. Semicondutores – Teses. 3. Fotoluminescência – Teses. 4. Física do estado sólido – Teses. I. Dias, Ivan Frederico Lupiano. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título

CDU 539.2



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

Centro de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Doutorado em Física

ATA DE DEFESA DE TESE

Aos dezanove dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e nove, na Sala de multimídias do Centro de Ciências Exatas, nesta Universidade, às 15:h30min, reuniu-se a Banca Examinadora indicada pelo Programa de Pós-Graduação em Física e homologada pela Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, conforme Portaria nº 1419 de 04/02/2009, composta por Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias, orientador do trabalho e presidente da banca, Prof. Dr. José Leonil Duarte, Prof. Dr. Henrique de Santana, Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães e Prof. Dr. Alexandre Marletta. A reunião teve por objetivo julgar o trabalho do estudante Marco Aurélio Toledo da Silva, sob o título "PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES FINOS DE MEH-PPV E BDMO-PPV DEPOSITADOS SOBRE DIFERENTES TIPOS DE SUBSTRATOS". Os trabalhos foram abertos pelo Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias. A seguir foi dada a palavra ao estudante para apresentação do trabalho. Cada examinador arguiu o estudante com tempos iguais de arguição e resposta. Terminadas as arguições, procedeu-se o julgamento do trabalho, concluindo a Banca Examinadora por sua APROVAÇÃO (aprovação ou reprovação). Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora.

Londrina, 19 de fevereiro de 2009.

O estudante deverá reformular seu trabalho conforme estabelecido no Artigo 55 do Regulamento dos Programas de Pós-Graduação *Stricto sensu*, no prazo de 30 (trinta) dias:
() Sim (X) Não.

Se houver alteração no título do trabalho, informar o novo título abaixo:

(Este documento não deve conter rasuras ou corretivo. Preencher com letra de forma)


Prof. Dr. Ivan Frederico Lupiano Dias
Presidente


Prof. Dr. José Leonil Duarte
Titular


Prof. Dr. Henrique de Santana
Titular


Prof. Dr. Paulo Sérgio Soares Guimarães


Prof. Dr. Alexandre Marletta

*Aquele que por meio Dele e para Ele são todas as coisas.
Aos meus pais, a minha esposa, a minha irmã, ao meu sobrinho e as minhas tias.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por ter me dado muito mais além daquilo que pedi.

A minha, neste último ano, esposa Patricia, pelo amor.

Ao meu pai Celso e a minha mãe Marcemínia por me darem a vida e uma família.

A minha irmã Marceles e cunhado André por ter me dado um sobrinho, o Carlos Eduardo, apesar das dificuldades.

Aos meus tios Batista, Damaris, Fran, Lena, Lina, Marta, Nega, Rosa e Sônia pelo apoio incondicional.

Aos meus primos Ana e Juliano, pela amizade.

Ao meu sogro Edu e sogra Priscila por me dar sua filha.

Ao meu Orientador e mentor Prof. Ivan por confiar que eu poderia defender o doutorado em 3,5 anos, por me “apertar” nas horas em que eu perdia a concentração, por me aceitar como orientado e se tornar um amigo.

Ao meu amigo Paulão (quase irmão) que desde a graduação vem me apoiando em tudo que preciso.

Aos amigos da UEL Adriana, Josefa, Marilene, Manuela, Viviane, Juliana, Sidney, Rômulo, Therézio, Luiz, Elder, Paulo José, Flávio, Nagata, Leonardo, Marcelo Estevam, Marcelo Hidalgo, Rogério, Fausto, Ricardo, Bilico, Patrocínio, Eduardo, Daniel, Marcio, Kleber.

Aos amigos da UFMG Ive e Marcelo, por me suportarem (principalmente a Ive) por dois meses.

Aos amigos da moradia estudantil da UFMG, Silvio, Fabiola, Monalise, Silas, Fabio, Fabricio, Leonardo, por tornarem muito mais fáceis minha primeira temporada fora de casa. Nunca esquecerei vocês.

Ao Eder Chernev pela consultoria em Corel Draw.

Aos amigos Marcelo Lopes, Rafael Brandt, Marcos Xavier, Diego, Jesse Abreu, Marcelo Sansão,

Aos funcionários da UEL Dari, Silvio, Junior, Venancio, Fabio, Anderson, Izabel, Isabel, Regina, Joelma, Rogério, Maria, Sonia.

Aos professores Hiromi (1ª orientadora), Mario Goto, Veríssimo, Tannus, Marcia, Manoel Simões, Alexandre Urbano, Américo, Carias, Gilberto, Braz, Cléia, Apoloni, Henrique.

Ao Prof., técnico e amigo Edson Laureto, quem já conviveu com ele no GOO sabe o quanto ele foi, é e será importante para a formação dos alunos do Grupo, valeu kra.

Ao Prof. Leonil pelas experiências de vida que ele sempre compartilha conosco nos ajudando a crescer.

Ao Prof. Luiz Cury por me receber em seu laboratório na UFMG por dois meses e me ajudar no início do meu aprendizado de polímeros.

Ao Prof. Alexandre Marletta, por mostrar os segredos de um laboratório de polímeros.

Ao Prof. Airton Martins e seu aluno de IC Edson Santos pelas medidas de Raman.

Ao Prof. Bernard e seu orientado de doutorado Bráulio pelas medidas de AFM.

Ao Prof. Pedro Henrique Aragão e ao técnico Osvaldo pelas medidas de SEM.

Ao Prof. Henrique Santana pelas medidas de refletividade.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL), à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), à Universidade Vale do Paraíba (UNIVAP) por proporcionarem o suporte técnico necessário para que este trabalho rendesse frutos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Banco do Brasil, e a Fundação Araucária, pelo suporte financeiro.

SILVA, Marco Aurélio Toledo da. **Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos.** 2009. 199f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas e estruturais de filmes poliméricos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos, e apresentamos passo a passo a metodologia para se fabricar dispositivos OLED. Para o estudo das propriedades ópticas depositamos, pela técnica de *spin-coating*, soluções de MEH-PPV/Clorofórmio e BDMO-PPV/Xileno sobre vidro, Al, Ag, Cu, Cr, Ni, Zn, etc. (substratos metálicos), lona, lona resinada, jeans e nylon (substratos têxteis), garapera, cumaru, roxinho, cambará, ipê, papel (substratos de celulose). Realizamos medidas de fotoluminescência (PL), absorção, refletividade, Raman, e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Comparamos os resultados obtidos e analisamos as diferenças intra, inter grupos e com os dados disponíveis na literatura. As propriedades ópticas de modo geral não parecem ser influenciadas pelos diferentes tipos de substratos empregados. O ajuste dos espectros de PL com gaussiana leva a bons resultados se realizado fixando o máximo das gaussianas com a máxima energia das transições (00) e (01) e deixando a banda (02) livre. O modelo proposto por Cury e colab. [J. Chem. Phys. **121**, 3836, (2004)] para ajustar a forma de linha de PL proporciona uma análise sistemática da contribuição dos diferentes modos vibracionais para a formação da banda (01) com a variação da temperatura. O uso de substratos metálicos mostrou que o fator de Huang-Rhys diminui com o aumento da refletividade do metal sobre o qual o filme está depositado. O espectro de PL dos filmes depositados sobre lona e nylon apresenta uma inversão na intensidade do pico (00) com a do pico (01) com o aumento da temperatura tentativamente explicado pela sobreposição de modos vibracionais do substrato com os modos do polímero na região da primeira banda vibrônica (01). Os espectros de eletroluminescência e as curvas IxV indicam inicialmente que o MEH-PPV possibilita a preparação de OLED's com menor tensão de ativação que o BDMO-PPV. Este resultado inicial necessita, entretanto de um estudo mais sistemático, uma vez que a tensão de ativação é muito alta comparada com resultados da literatura.

Palavras-chave: MEH-PPV, BDMO-PPV. Fotoluminescência. Propriedades ópticas.

SILVA, Marco Aurélio Toledo da. **Optical properties of polymeric films of MEH-PPV and BDMO-PPV deposited on different types of substrata.** 2009. 199p. Thesis (Doctor Degree in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

In this work we study the optical and structural properties of polymeric films of MEH-PPV and BDMO-PPV deposited on different types of substrata, and we show, step by step, the methodology to manufacture OLED devices. To study the optical properties we have deposited, by spin-coating technique, solutions of MEH-PPV/Chloroform and BDMO-PPV/Xylene on: glass; Al, Ag, Cu, Cr, Ni, Zn, etc. (metals substrata); canvas, resined canvas, jeans and nylon (textile substrata); garapera, cumaru, roxinho, cambará, ipê, and paper (cellulose substrata). We have performed measurements of photoluminescence (PL), absorption, reflectivity, Raman, and scanning electronic microscopy (SEM). We compared the obtained results and we analyzed the differences among substrates intra-groups, inter-groups groups and with the available data in the literature. The optical properties in general do not seem to be influenced by different types of employed substrata. The fit of the PL spectra with Gaussians leads to the good results if performed keeping the maxima of the Gaussians at the maximum energy of the transitions (00) e (01) and leaving the band (02) free. The model proposed by Cury e colab. [J. Chem. Phys. **121**, 3836, (2004)] to fit the PL line shape provides a systematic analysis of the contribution from the different vibrational modes to the formation of the band (01) as a function of temperature. The use of metallic substrata has shown that the Huang-Rhys factor decreases with the increase in the reflectivity of the metal on which the film is deposited. The PL spectra of the films deposited on canvas and nylon show an inversion in the intensity of the peak (00) with the intensity of the peak (01) with the increase the temperature, tentatively explained by overlapping of vibrational modes of the substratum with the vibrational modes of the polymer in the first vibronic band region (01). The electroluminescence spectra and the IxV curves indicate initially that MEH-PPV makes possible the preparation of OLED's with smaller activation voltage than the one for BDMO-PPV. However, this initial results need a more systematic study, since the activation voltage is very high compared with results of the literature.

Keywords: MEH-PPV, BDMO-PPV. Photoluminescence. Optical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Derivados do Poliacetileno (CH) _x : <i>cis</i> -poliacetileno e <i>trans</i> -poliacetileno, respectivamente	25
Figura 1.2 – a) Estrutura química do PPV. b) Sub-bandas de energia π e π^* de um polímero conjugado. Os níveis HOMO e LUMO e o <i>gap</i> de energia também estão indicados na figura.....	27
Figura 1.3 – Estrutura química de alguns polímeros conjugados de interesse tecnológico.[1.9].....	29
Figura 1.4 – Estrutura física de um OLED (lado esquerdo) e seu diagrama de energia (lado direito).	31
Figura 2.1 – Sistema de coordenadas esféricas.....	35
Figura 2.2 – Orbitais atômicos calculados a partir das densidades de probabilidades obtidas das Equações (2.14), (2.23), (2.24) e (2.25) .[2.4]	39
Figura 2.3 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2p _z	40
Figura 2.4 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp ³ e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.....	41
Figura 2.5 – Etano: uma molécula com hibridização sp ³ . [2.5].....	42
Figura 2.6 – Ligação σ entre orbitais s.....	42
Figura 2.7 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp ² e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.[2.5].....	43
Figura 2.8 – a) Eteno: uma molécula com hibridização sp ² . [2.5] b) Ligação π entre dois orbitais p.[2.2].....	44
Figura 2.9 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.[2.5].....	45
Figura 2.10 – Acetileno (etino): Molécula com hibridização sp.[2.5].....	46
Figura 2.11 – Estruturas químicas, comprimento e ângulo de ligação do Etano, Eteno e Etino.[2.5].....	46

Figura 2.12 – a) Representação esquemática dos orbitais p do benzeno. b) o orbital molecular resultante da superposição dos orbitais p acima e abaixo do anel de benzeno. c) Representação do benzeno com um anel hexagonal contendo ligações duplas alternadas (normalmente usada), e d) Representação do benzeno com um anel hexagonal contendo um círculo no seu interior.[2.7].....	48
Figura 2.13 – Diagrama de energia da estrutura eletrônica do benzeno.[2.8]	49
Figura 2.14 – Bandas de energia π e π^* do benzeno. Os níveis HOMO e LUMO e o <i>gap</i> de energia característica do benzeno ($E_g \cong 4,4$ eV) [2.9] também estão indicados na figura.	50
Figura 2.15 – Curva de energia potencial de uma molécula diatômica. A curva tracejada corresponde à aproximação do oscilador harmônico.	52
Figura 2.16 – Energia potencial $U(r)$ e energia vibracional quantizada de um oscilador harmônico simples descrito pela mecânica quântica.	52
Figura 2.17 – Modo vibracional de estiramento em uma molécula diatômica.....	53
Figura 2.18 – Estiramento simétrico da molécula da água.	53
Figura 2.19 – Estiramento assimétrico da molécula da água.	54
Figura 2.20 – Deformação angular tipo rotação e tesoura da molécula de água.	54
Figura 2.21 – Deformação de tipo <i>wagging</i> e <i>twisting</i> da molécula da água. Sinal de + indica que o átomo está entrando no plano e sinal de – saindo do plano.	55
Figura 2.22 – Alguns exemplos de modos normais de vibração do benzeno.[2.11]	57
Figura 2.23 – Unidade de repetição (meros) de alguns polímeros.....	58
Figura 2.24 – Polietileno de alta densidade (HDPE), um exemplo de cadeia linear.[2.12]	59
Figura 2.25 – Polietileno de baixa densidade (LDPE), um exemplo de cadeia ramificada.[2.12]	60
Figura 2.26 – Exemplo de cadeias com ligações cruzadas.[2.12].....	60
Figura 2.27 – Cone definindo o posicionamento do quarto átomo de uma seqüência de quatro átomos de carbono ligados por ligação covalente simples.[2.12].....	61
Figura 2.28 – Conformação aleatória ou em novelo de uma cadeia polimérica amorfa.[2.12]	62

Figura 2.29 – Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.[2.12].....	62
Figura 2.30 – Conformação helicoidal de alguns polímeros vinílicos isotáticos.[2.12].....	63
Figura 2.31 – Polimerização de radical livre do estireno.[2.13].....	65
Figura 2.32 – Poliestireno preparado por polimerização via radical livre.[2.13]	65
Figura 2.33 – Polimerização envolvendo ácido tereftálico e etilenoglicol.[2.13]	67
Figura 2.34 – Poli(etileno tereftalato) ou PET.[2.13]	67
Figura 2.35 – Nomes, fórmulas estruturais e energia de <i>gap</i> de alguns polímeros conjugados encontrados na literatura.[2.14].....	69
Figura 2.36 – Estruturas do <i>t</i> -PA no estado fundamental degenerado. As duas estruturas tipo A e tipo B tem mesma energia.[2.18]	70
Figura 2.37 – a) Estrutura de ressonância do <i>t</i> -PA e sua estrutura de bandas. b) Estrutura do <i>t</i> -PA dimerizado e sua estrutura de bandas. Adaptada da tese de doutorado de R. F. Bianchi.[2.19]	71
Figura 2.38 – Estrutura química e de bandas do <i>t</i> -PA nas suas três formas de sólitons.....	71
Figura 2.39 – Formas aromática e quinóide do politiofeno.[2.18]	72
Figura 2.40 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco	72
Figura 2.41 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação (i) dois pólarons e da (ii) bipólaron.....	73
Figura 2.42 – Transição de um sistema ligante π fenileno-vinileno para um antiligante π^* após uma excitação óptica ou elétrica.[2.21].....	74
Figura 2.43 – Diferentes maneiras de representar o <i>gap</i> em um semicondutor orgânico	75
Figura 2.44 – Diagrama de níveis para excitações em semicondutores orgânicos.[2.19].....	75
Figura 2.45 – Ilustração do modelo físico proposto para representar uma cadeia polimérica. Adaptada da Figura 2.2 da tese de doutorado de A. Marletta.[2.25].....	77

Figura 2.46 – Ilustração do modelo físico utilizado para entendimento qualitativo dos níveis de energia de uma cadeia polimérica conjugada. Os estados dos segmentos conjugados são não localizados e dependentes de n , enquanto os estados dos segmentos não conjugados são localizados e independentes de n . Adaptada da Figura 2.4 da tese de doutorado de A. Marletta.[2.25].....	78
Figura 2.47 – Estrutura química de três tipos de defeitos de conjugação. Existe uma rotação de 144° para fora do plano no defeito <i>cis</i> . As ligações C-H mostradas nos defeitos carbonil e <i>sat</i> são orbitais sp^3 saindo do plano. Adaptada da Figura 1 de Chen e colab..[2.26]	78
Figura 2.48 – Introdução dos níveis vibrônicos nos estados eletrônicos, e representação das transições Franck-Condon (absorção $1 \rightarrow 2$ e emissão $3 \rightarrow 4$). Adaptada da ref. 27	80
Figura 2.49 – Diagrama de Perrin-Jablonski representando os processos de recombinação intramoleculares após a foto-excitação. As setas onduladas indicam geração de fônons e as setas retilíneas envolvem fótons. Abaixo do diagrama de Jablonski mostramos os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Adaptada de V. Bernard.[2.29].....	81
Figura 2.50 – Processos de desexcitação de uma molécula.....	82
Figura 2.51 – Representação da transferência de energia pelo mecanismo de Förster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação.[2.34]	84
Figura 2.52 – Diagrama configuracional de coordenadas em uma aproximação harmônica para os estados eletrônicos a e b.[2.25]	86
Figura 2.53 – Energia de ativação representada em um diagrama configuracional.	90
Figura 2.54 – Espectro de fotoluminescência do BEH-PPV (linha sólida preta), ajuste do espectro de PL obtido pelo modelo proposto por Cury e colab.[2.52] e a posição em energia dos modos vibracionais ($\hbar\omega_j$).....	93
Figura 3.1 – Possíveis efeitos físicos da interação da luz com a matéria. Adaptada da Ref. 3.1.	95
Figura 3.2 – Seqüência de etapas que levam a fluorescência.	96
Figura 3.3 – Espectro do LED azul usado neste trabalho de tese.	97

Figura 3.4 – Esquema da técnica de fotoluminescência com Laser: 1 – Refrigeração do laser, 2 – Controlador do Laser, 3 – Laser de Ar ⁺ , 4 – Prismas, 5 – Filtros de densidade neutra, 6 – <i>Chopper</i> , 7 – Sistema de vácuo, 8 – Compressor, 9 – Espelhos, 10 – Lente focalizadora, 11 – Criostato, 12 – Lente Coletora, 13 – Monocromador, 14 – Motor de passo, 15 – Fotomultiplicadora, 16 – Controlador do <i>Chopper</i> , 17 – Controlador de temperatura, 18 – <i>Lock-in</i> , 19 – Sistema de aquisição de dados.....	98
Figura 3.5 – Esquema da técnica de fotoluminescência com LED: 1 – Sistema de vácuo, 2 – Compressor, 3 – Criostato, 4 – Lente focalizadora, 5 – Lente Coletora, 6 – Motor de passo, 7 – Monocromador, 8 – Fotomultiplicador de GaAs, 9 – LED, 10 – Controlador de temperatura, 11 – Gerador de Ondas, 12 – <i>Lock-in</i> , 13 – Sistema de aquisição de dados.....	98
Figura 3.6 – Esquema de montagem para medidas de refletividade.(a) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3- Lâmpada de Tungstênio; 4 – Espectrômetro e 5 – Micro-computador. (b) 1 – Suporte; 2 – Ponta de provas contendo as fibras ópticas e 3 – porta-amostras.....	99
Figura 3.7 – A) Espectrômetro Jenway modelo 6400.....	100
Figura 3.8 – Esquema de uma transição vibracional Raman.[3.6]	101
Figura 3.9 – Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelásticos (Raman anti-Stokes e Stokes).[3.7]	102
Figura 3.10 – Espectrômetro Bruker RFS/100S com excitação na linha 1064 nm de um laser Nd:YAG, 165 mW de potência de excitação na amostra.....	103
Figura 3.11 – Desenho esquemático da coluna do MEV.[3.10]	104
Figura 3.12 – Volume de interação.[3.10]	105
Figura 3.13 – Técnica de <i>spin-coating</i>	107
Figura 3.14 – Estrutura química do a) BDMO-PPV e do b) MEH-PPV.....	108
Figura 3.15 – Diagramas de níveis de energia do MEH-PPV e BDMO-PPV. Para efeito de comparação incluímos a função trabalho do ITO e do Ca.....	109
Figura 3.16 – Espectros de a) absorção do BDMO-PPV e MEH-PPV,[3.11] b) absorção e fotoluminescência do MEH-PPV,[3.14] c) eletroluminescência do BDMO-PPV.[3.15].....	109

Figura 3.17 – Espectro Raman do BDMO-PPV obtido à temperatura ambiente (300 K) por Wantz e colab. com um microespectrômetro confocal Labram e fonte de excitação em 752,42 nm.[3.15]	110
Figura 3.18 – Estrutura física do OLED.	116
Figura 3.19 – Substrato de FTO antes (a) e depois (b) de pintado com esmalte.	117
Figura 3.20 – Substrato de FTO após a corrosão e limpeza.	117
Figura 3.21 – Substrato de FTO depois de ser pintado para a deposição de PEDOT/PSS.	117
Figura 3.22 – Substrato de FTO após a deposição do polímero e a limpeza do excesso de polímero sobre o vidro.	118
Figura 3.23 – Máscara e amostra metalizada.	119
Figura 3.24 – Camada ativa e o dispositivo OLED após encapsulado.	119
Figura 4.1 – Espectros de PL normalizado dos filmes de MEH-PPV sobre vidro, obtidos à temperatura ambiente ($T = 300$ K) e intensidade de excitação de $1,7 \text{ mW/cm}^2$. A linha pontilhada representa o espectro de PL da amostra A300, a linha tracejada representa o espectro de PL da amostra A1000 e a linha sólida representa o espectro de PL da amostra A4000.	120
Figura 4.2 – Espectros de PL normalizados dos filmes de MEH-PPV sobre vidro à temperatura ambiente ($T = 300$ K) e intensidade de excitação ($1,7 \text{ mW/cm}^2$) para o estudo da homogeneidade. a) Medidas realizadas na amostra A300. b) Medidas realizadas na amostra A1000. c) Medidas realizadas na amostra A4000. A posição das linhas (sólida, tracejada e pontilhada) dentro dos quadros a esquerda dos espectros representa a posição na amostra onde foram feitas as medidas de fotoluminescência.	121
Figura 4.3 – Espectros de fotoluminescência normalizados dos filmes de MEH-PPV sobre vidro para diferentes intensidades de excitação à temperatura ambiente ($T = 300$ K). a) amostra A300, b) amostra A1000 e c) amostra A4000.	122
Figura 4.4 – Espectros de PL do filme de MEH-PPV sobre vidro, amostra A1000 (1000 rpm), para todas as temperaturas.	123

Figura 4.5 – Espectros de fotoluminescência da amostra A1000 nas temperaturas de 130 K, 201 K e 290 K e intensidade de excitação de $1,7 \text{ mW/cm}^2$ ajustados com três gaussianas sem parâmetros fixos.	124
Figura 4.6 – Espectros de fotoluminescência da amostra A1000 nas temperaturas de 130 K, 201 K e 290 K e intensidade de excitação de $1,7 \text{ mW/cm}^2$ ajustados com três gaussianas com dois parâmetros fixos.	124
Figura 4.7 – Variação da posição dos picos (00) (quadrados sólidos) e (01) (círculos sólidos) de PL para o MEH-PPV com a temperatura. A linha sólida é o ajuste obtido com a Eq. (2.49) para os dados experimentais da posição em energia do pico (00). A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.	125
Figura 4.8 – Dependência da intensidade do pico (00) com a temperatura. A linha sólida é obtida ajustando os dados experimentais com a Eq. (2.50).	127
Figura 4.9 – Variação da meia largura de linha a meia altura do pico (00) com a temperatura obtida pelos dois procedimentos de ajuste com gaussianas livres (círculos sólidos) e com gaussianas fixas (quadrados vazios). As linhas sólida e tracejada são apenas guias para os olhos.	128
Figura 4.10 – Variação do fator Huang-Rhys com a temperatura. Os círculos cheios representam o fator Huang-Rhys com I_{01} e I_{00} obtidos pelo ajuste com gaussianas soltas e os quadrados vazios representam o fator Huang-Rhys com I_{01} e I_{00} obtidos com gaussianas fixas. As linhas tracejadas são guias para os olhos.	129
Figura 4.11 – Dependência do comprimento de conjugação calculado pela Eq. (2.52) com a temperatura. A linha tracejada é um guia para os olhos.	130
Figura 4.12 – Espectros de PL do filme de MEH-PPV depositado sobre cobre no intervalo de temperatura de 13 a 297 K. No detalhe mostramos a variação da meia largura de a meia altura (HWHM) com a temperatura.	131

- Figura 4.13** – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico (00) (círculos vazios) e da intensidade integrada de PL (quadrados sólidos) do filme de MEH-PPV sobre cobre. As linhas sólida e tracejada são os ajustes dos dados experimentais da energia e da intensidade integrada obtidos usando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente. 133
- Figura 4.14** – Fator de Huang-Rhys $S = I_{01}/I_{00}$ (círculos vazios) e o comprimento de conjugação calculado utilizando a Eq. (2.52) (quadrados sólidos) em função da temperatura. A linha sólida é o ajuste da variação fator de Huang-Rhys com a temperatura utilizando a Eq.(2.51). A linha tracejada é ajuste dos dados experimentais com a Eq. 2.47. 134
- Figura 4.15** – Espectros de PL (círculos vazios) e curvas de ajuste (linhas sólidas) do filme de MEH-PPV sobre cobre em (a) 13 K, (b) 120 K e (c) 297 K. As energias dos modos vibracionais (ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4) foram retiradas do espectro Raman obtido por Wantz e colab..[4.2] e seus valores estão indicados no texto. 136
- Figura 4.16** – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys S_{10} , S_{20} , S_{30} e S_{40} obtidos do ajuste da forma de linha de PL com a Eq. (2.55) e relacionado, respectivamente, aos modos vibracionais $\hbar\omega_j$ com $j = 1, 2, 3$ e 4 . As linhas sólidas são guias para os olhos. 137
- Figura 4.17** – Densidade óptica, espectro de PL, *gap* óptico e *Stokes shift* do a) MEH-PPV e do b) BDMO-PPV sobre vidro. 139
- Figura 4.18** – Espectros de PL com variação da temperatura do a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV sobre vidro. No detalhe mostramos a meia largura de linha a meia altura (HWHM) para o filme de MEH-PPV e BDMO-PPV. 140
- Figura 4.19** – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico (00) (quadrados sólidos) e da intensidade integrada de PL (triângulos vazios) para o filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV. As linhas sólidas são os ajustes utilizando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente. 141
- Figura 4.20** – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys, S , e do comprimento de conjugação do filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV sobre vidro. A linha tracejada é somente um guia para os olhos. 142

Figura 4.21 – Espectros de PL com variação da temperatura no intervalo de 12 a 300 K dos filmes de BDMO-PPV sobre a) alumínio, b) zinco, c) cobre, d) cromo, e) prata, f) níquel. No detalhe de cada figura mostramos a variação da HWHM com a temperatura.....	143
Figura 4.22 – Dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).	144
Figura 4.23 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os vários substratos.	145
Figura 4.24 – a) Fator de Huang-Rhys à 300 K, b) refletividade dos metais e do vidro BK7 encontrada na literatura,[4.16] c) refletividades dos substratos e d) refletividade do filme de BDMO-PPV depositado sobre os substratos metálicos e o vidro. A linha sólida vertical indica o comprimento de onda de excitação usado nas medidas de PL (~458 nm).	146
Figura 4.25 – Refletividade e o fator de Huang-Rhys para cada substrato a 300 K.....	147
Figura 4.26 – Espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre a) aço inox brilhante, b) aço inox 304, c) latão, d) aço 1010, e) aço 1008, f) bronze, g) estanho, h) chumbo. No detalhe de cada figura mostramos a dependência da HWHM como a temperatura.	149
Figura 4.27 – Dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).	150
Figura 4.28 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os substratos estudados e listados na Tabela 4.3.....	152
Figura 4.29 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.	153
Figura 4.30 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.	153

Figura 4.31 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.....	154
Figura 4.32 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.....	154
Figura 4.33 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.....	155
Figura 4.34 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.....	155
Figura 4.35 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada e jeans (círculos vazios) e espectro de PL dos substratos à 300 K (linha sólida).....	156
Figura 4.36 – Espectros de PL dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre substratos têxteis. (a) BDMO-PPV sobre Lona, (b) BDMO-PPV sobre Nylon, (c) BDMO-PPV sobre Lona Resinada, (d) BDMO-PPV sobre Jeans, (e) MEH-PPV sobre Lona, (f) MEH-PPV sobre Nylon, (g) MEH-PPV sobre Lona Resinada, (h) MEH-PPV sobre Jeans. No detalhe de cada figura mostramos a dependência da HWHM da transição puramente eletrônica com a temperatura.	157
Figura 4.37 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico e da intensidade integrada de PL, e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).....	159
Figura 4.38 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico e da intensidade integrada de PL. e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).....	160
Figura 4.39 – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys, S, dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada, vidro e jeans. As linhas sólidas são guias para os olhos.	162

Figura 4.40 – Dependência com a temperatura do comprimento de conjugação, n , calculado com a Eq.(2.52) dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada, jeans e vidro. As linhas sólidas são guias para os olhos.....	162
Figura 4.41 – Espectros Raman da a) lona, b) BDMO-PPV sobre lona, c) MEH-PPV sobre lona e d) BDMO-PPV sobre vidro.	163
Figura 4.42 – Espectros Raman do a) nylon, b) BDMO-PPV sobre nylon, c) MEH-PPV sobre nylon e d) BDMO-PPV sobre vidro.....	164
Figura 4.43 – Espectros Raman da a) lona resinada, b) BDMO-PPV sobre lona resinada c) MEH-PPV sobre lona resinada e d) BDMO-PPV sobre vidro.....	166
Figura 4.44 – Espectros Raman do a) jeans, b) BDMO-PPV sobre jeans c) MEH-PPV sobre jeans e d) BDMO-PPV sobre vidro.	167
Figura 4.45 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre madeiras e vidro.....	169
Figura 4.46 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre a) garapera, b) roxinho, c) cambará e d) cumaru. Vertical refere-se à direção de crescimento da árvore e horizontal à direção perpendicular ao crescimento.	169
Figura 4.47 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre cumaru a) na vertical e b) na horizontal. Topo (linha sólida), centro (linha tracejada) e fundo (linha pontilhada) refere-se às posições na amostra em que foram realizadas as medidas.	170
Figura 4.48 – Espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre cumaru. No detalhe mostramos a dependência da HWHM do pico puramente eletrônico em função da temperatura.....	171
Figura 4.49 – a) Variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), e b) do fator de Huang-Rhys, e do comprimento de conjugação com a temperatura.	171
Figura 4.50 – Espectros de PL com variação da temperatura do filme de BDMO-PPV sobre papel. No detalhe apresentamos a dependência da meia largura de linha a meia altura (HWHM) com a temperatura.....	172

Figura 4.51 – a) Variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), e b) do fator de Huang-Rhys com a temperatura.....	173
Figura 4.52 – Parâmetros de ajuste da variação da energia da transição puramente eletrônica $E_{00}(T)$ com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F.	174
Figura 4.53 – Parâmetros de ajuste da variação da intensidade integrada de PL $I(T)$ com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F.....	175
Figura 4.54 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura dos substratos dos Conjuntos C ao F.	176
Figura 4.55 – Espectros de absorção das amostras a) B700 e b) M700.....	177
Figura 4.56 – Disposição dos contatos e resistência ôhmica de cada contato (OLED) das amostras B700 e M700.	177
Figura 4.57 – Eletroluminescência dos contatos a) I6, b) I7, c) I8 da amostra M700	178
Figura 4.58 – Espectro de PL normalizado do MEH-PPV sobre vidro (linha sólida), espectros de EL dos OLED's I6 (linha tracejada), I7 (linha pontilhada) e I8 (linha traço ponto).....	178
Figura 4.59 – Densidade de corrente versus voltagem dos OLED's I3 (quadrado sólido), I4 (círculo sólido) e I5 (triângulo sólido) da amostra B700.	179
Figura 4.60 – Densidade de corrente <i>versus</i> voltagem dos OLED's I6 (quadrado sólido), I7 (círculo sólido) e I8 (triângulo sólido) da amostra M700	180

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comprimento de onda calculado dos modos de vibração do benzeno.[2.11]	56
Tabela 2.2 – Monômeros vinis importantes.[2.13]	66
Tabela 2.3 – Algumas fibras sintéticas obtidas pela polimerização de condensação.[2.13]	68
Tabela 2.4 – Possíveis combinações de spins (estado de spin) dos pares elétron/buraco (éxcitons), a resultante spin total, componente z do spin, e propriedade de simetria sob troca de partícula. Éxcitons com spin simétrico sob troca de partículas são tripletos e com spin antissimétrico são singletos.[2.21]	76
Tabela 2.5 – Tempos característicos de processos fotofísicos em moléculas excitadas.[2.29]	83
Tabela 3.1 – Principais tipos de luminescência.[3.1]	94
Tabela 3.2 – Atribuição dos modos vibracionais obtidos por Raman com um microespectrômetro confocal Labram e fonte de excitação em 752,42 nm para o MEH-PPV.[3.15]	111
Tabela 3.3 – Amostras de BDMO-PPV sobre metal	114
Tabela 3.4 – Amostras de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre têxteis	115
Tabela 3.5 – Amostras de BDMO-PPV sobre celulose	116
Tabela 3.6 – Polímero, nome da amostra e velocidade de deposição.	118
Tabela 4.1 – Parâmetros de ajuste dos dados da Figura 4.19	141
Tabela 4.2 – Parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica, Eq. (2.49), e intensidade integrada de PL com a temperatura, Eq. (2.50).	145
Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica, Eq. (2.49), e intensidade integrada de PL com a temperatura, Eq. (2.50).	151
Tabela 4.4 – Variação da energia do pico puramente eletrônico (E_{00}), do pico da primeira (E_{01}) e segunda (E_{02}) banda vibrônica no intervalo de temperatura de 12 a 300 K e meia largura de linha a meia altura (HWHM) do pico puramente eletrônico (E_{00}) em 12 K. B refere-se ao filme de BDMO-PPV e M refere-se ao filme de MEH-PPV.	158

Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da posição em energia do pico puramente eletrônico (E_{00}), Eq. (2.49), e da intensidade integrada de PL em função da temperatura, Eq. (2.50). B refere-se ao filme de BDMO-PPV e M refere-se ao filme de MEH-PPV..... 161

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	24
2 REVISÃO TEÓRICA	33
2.1 A QUÍMICA DO CARBONO	33
2.1.1 Orbitais Atômicos	33
2.1.2 Carbono	40
2.1.3 O anel benzênico	47
2.2 CONCEITO DE POLÍMEROS	58
2.2.1 Tipos de Cadeias Poliméricas	59
2.2.2 Conformação de cadeias poliméricas	61
2.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS	64
2.3.1 Polimerização em Cadeia (Adição)	64
2.3.2 Polimerização em etapas	66
2.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA E MODELAGEM DE POLÍMEROS CONJUGADOS	68
2.4.1 Estrutura eletrônica de polímeros conjugados	68
2.4.2 Modelagem de polímeros conjugados	77
2.4.3 Fotofísica dos Polímeros Conjugados	79
2.4.4 Processos Ópticos em Função da Temperatura	84
2.5 ANÁLISE DE FRANK-CONDON	86
2.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA	88
2.7 MODELO DE AJUSTE DA FORMA DE LINHA DO ESPECTRO DE EMISSÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS	91
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, POLÍMEROS UTILIZADOS E AMOSTRAS ..	94
3.1 FOTOLUMINESCÊNCIA	94
3.2 REFLETIVIDADE	99
3.3 ABSORÇÃO	100
3.4 RAMAN	100
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	103
3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS	105
3.7 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS	106

3.8 POLÍMEROS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.....	107
3.9 AMOSTRAS.....	111
3.9.1 Conjunto A – MEH-PPV sobre Vidro (BK7).....	111
3.9.2 Conjunto B – MEH-PPV sobre Cobre.....	112
3.9.3 Conjunto C – MEH-PPV e BDMO-PPV sobre Vidro (BK7)	113
3.9.4 Conjunto D – BDMO-PPV sobre metal	113
3.9.5 Conjunto E – MEH-PPV e BDMO-PPV sobre Têxteis	115
3.9.6 Conjunto F – BDMO-PPV sobre Celulose (madeira e papel).....	115
3.9.7 Conjunto G – OLED de MEH-PPV e BDMO-PPV	116
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	120
4.1 CONJUNTO A – MEH-PPV SOBRE VIDRO (BK7).....	120
4.2 CONJUNTO B – MEH-PPV SOBRE COBRE.....	131
4.3 CONJUNTO C – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE VIDRO (BK7).....	138
4.4 CONJUNTO D – BDMO-PPV SOBRE METAIS.....	143
4.5 CONJUNTO E – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE TÊXTEIS	152
4.6 CONJUNTO F – BDMO-PPV SOBRE CELULOSE (MADEIRAS E PAPEL).....	168
4.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO CONJUNTO C AO CONJUNTO F	173
4.8 CONJUNTO G – OLED’S DE MEH-PPV E BDMO-PPV.....	176
5 CONCLUSÕES.....	181
5.1 CONJUNTO A – MEH-PPV SOBRE VIDRO	181
5.2 CONJUNTO B – MEH-PPV SOBRE COBRE.....	181
5.3 CONJUNTO C – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE VIDRO.....	181
5.4 CONJUNTO D – BDMO-PPV SOBRE METAIS.....	182
5.5 CONJUNTO E – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE TÊXTEIS	182
5.6 CONJUNTO F – BDMO-PPV SOBRE CELULOSE (MADEIRA E PAPEL).....	182
5.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO CONJUNTO C AO CONJUNTO F	183
5.8 CONJUNTO G – OLED’S DE MEH-PPV E BDMO-PPV.....	183
6 REFERÊNCIAS	185
6.1 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1	185
6.2 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2	190
6.3 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3	194

6.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4	195
7 PRODUÇÃO	198
7.1 ARTIGOS	198
7.1.1 Publicados.....	198
7.1.2 Aceitos	198
7.2 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS	199

1 INTRODUÇÃO

A química orgânica, como ciência, surgiu por volta de 1700, mas a pesquisa dos polímeros em bases moleculares desenvolveu-se a partir do século XX. Estas pesquisas iniciaram-se em 1920, com a formulação por Herman Staudinger do conceito de macromoléculas como princípio estrutural para plásticos, borrachas, fibras, tintas e adesivos.[1.1] Após a formulação do conceito de macromoléculas, os materiais poliméricos passaram a ser estudados no contexto de uma ciência com características próprias, o que propiciou um rápido desenvolvimento desta área.

Nas décadas de 30 e 40, foram sintetizados e comercializados os primeiros polímeros sintéticos, como o poliestireno (PS), o cloreto de polivinila (PVC), poliacrilatos, polietileno de baixa densidade, resina estireno-butadieno (SBR) e as fibras de poliamidas alifáticas (Nylon).[1.1,1.2]

Na década de 50, a grande novidade foi à síntese dos polímeros vinílicos, obtidos por polimerização via radicais livres. Surgiram também materiais poliméricos com melhores propriedades como: polietileno de alta densidade, policarbonatos, poliuretanos, resinas epóxi, fibras acrílicas de poliacrilonitrila, novas borrachas sintéticas e tintas em forma de látex.[1.2]

Na década de 60, polímeros especiais foram desenvolvidos para atender às novas exigências do mercado. Estes possuíam uma estrutura química mais complexa, com uma elevada resistência mecânica e química e altas temperaturas de amolecimento (acima de 300°C). Nesta categoria pode-se citar as poliamidas, poliésteres aromáticos, poliamidas aromáticas (Kevlar[®]), fluorpolímeros (Teflon[®]) e termoplásticos elastoméricos (Kraton[®]).[1.1] Estes polímeros tinham características isolantes, apresentando condutividade elétrica da ordem de 10^{-15} a 10^{-5} S/cm, quando misturados com partículas de negro de fumo ou metais.[1.3] Para que a condutividade elétrica atingisse um valor razoável, entretanto, era necessário a inclusão de uma grande concentração destas partículas o que provocava uma fragilização mecânica do polímero.

Em meados de 1970 Shirakawa e colab.[1.4,1.5] adaptaram o método de polimerização desenvolvido por Ziegler-Natta (1958). Este método era utilizado para polimerizar alcanos, tais como o etileno, pela inserção de uma molécula não saturada na ligação carbono-titânio durante o crescimento da macromolécula. A maior descoberta de Shirakawa e colab.[1.4,1.5] foi que a polimerização poderia ser efetuada na superfície de uma

solução concentrada do sistema de catalisador em um solvente inerte. Através deste procedimento foi possível produzir filmes de *cis*-poliacetileno com coloração acobreada e de *trans*-poliacetileno com coloração prateada. As estruturas químicas destes derivados do poliacetileno podem ser vistas na Figura 1.1. Contudo a condutividade destes materiais era relativamente modesta, da ordem de 10^{-10} a 10^{-9} S/m para o *cis*-poliacetileno e de 10^{-5} a 10^{-4} S/cm para o *trans*-poliacetileno, comparada à de metais como a prata e o cobre, de 10^6 S/cm.[1.5]

Em 1977 Shirakawa, MacDiarmid and Heeger descobriram que a oxidação dos polímeros com vapores de cloro, bromo ou iodo fazia os filmes de poliacetileno 10^9 vezes mais condutores do que eram originalmente. O tratamento com halogênios foi chamado de dopagem em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos. A forma dopada do poliacetileno tem uma condutividade de 10^3 Siemens por centímetro, mais alta do que qualquer polímero conhecido anteriormente. Para comparação, o teflon tem uma condutividade de 10^{-18} S/cm e a prata e o cobre de 10^6 S/cm. Em maio de 1977 o Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, publicou o artigo sobre a síntese dos polímeros condutores desenvolvidos por H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, com o título: *Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x*,[1.6] que proporcionou a alguns de seus autores (H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger) o prêmio Nobel da química do ano de 2000.[1.7]

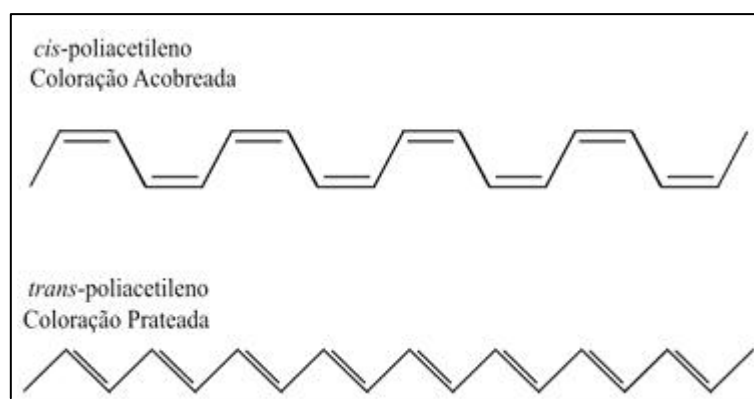


Figura 1.1 – Derivados do Poliacetileno (CH)_x: *cis*-poliacetileno e *trans*-poliacetileno, respectivamente.

As descobertas de Shirakawa e colab.[1.4,1.5] foram um novo marco para os materiais poliméricos que passaram a ter características de materiais condutores, isto é, polímeros orgânicos com propriedades elétricas semelhantes às de um metal, mantendo ainda

a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero convencional. Outros polímeros foram extensivamente estudados em meados dos anos 80 incluindo polipirrol, politiofeno (e seus vários derivados), polifenileno e polianilina. O poliacetileno permanece sendo o polímero condutor com características mais próximas das de um metal, mas não foi o primeiro polímero condutor a ser comercializado. Isto se deve a sua fácil oxidação e também a sua sensibilidade à umidade. O polipirrol e o politiofeno, diferentemente do poliacetileno, podem ser sintetizados diretamente na forma dopada e são muito mais estáveis no ar. Suas condutividades são, entretanto, menores, aproximadamente 10^{-6} S/cm, o que é, no entanto, suficiente para muitos propósitos práticos.

A principal diferença entre os polímeros saturados e os conjugados está nas suas configurações eletrônicas. Nos polímeros saturados os quatro elétrons de valência do átomo de carbono ($1s^2 2s^2 1p_x^1 1p_y^1$) sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^3 que são usados em ligações covalentes com outros quatro átomos formando ligações do tipo σ . Nos polímeros conjugados os quatro elétrons de valência do carbono sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 e conseqüentemente cada átomo de carbono se liga a três outros átomos. Assim três dos quatro elétrons dos átomos do carbono são localizados em orbitais do tipo σ e o quarto elétron de valência permanece em um orbital do tipo p_z possibilitando uma ligação do tipo π . [1.8] A ligação π caracteriza um estado mais deslocalizado possibilitando a formação de bandas π . As bandas π darão um caráter metálico ou semicondutor ao polímero conjugado dependendo se há ou não bandas totalmente preenchidas. No poliacetileno a banda π é desdobrada em duas sub-bandas, uma banda π completamente ocupada (a banda de valência) e uma sub-banda π^* completamente desocupada (a banda de condução). O último nível ocupado da banda π é denominado de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o primeiro nível desocupado da banda π^* é denominado de LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Um dos aspectos interessantes e motivadores do estudo científico deste material é o transporte eletrônico através de sólitons. [1.9] O poliacetileno, entretanto não tem propriedades eletrônicas interessantes para aplicação em óptica, uma vez que não luminesce. [1.10]

Um material de grande interesse como polímero semicondutor luminescente é o PPV (poli – parafenileno vinileno). Propriedades eletroluminescentes de polímeros foram registradas pela primeira vez usando o PPV como um material semicondutor entre eletrodos metálicos. [1.11] No PPV, uma estrutura que consiste de uma cadeia de anéis benzênicos e um grupo vinil, repetidas alternadamente, temos oito elétrons em cada unidade de repetição e a

banda π se desdobra em oito sub-bandas separadas por um intervalo de energia proibida. Cada sub-banda pode ser ocupada por dois elétrons (*spin up* e *spin down*). Assim as quatro sub-bandas de menor energia estarão completamente preenchidas pelos oito elétrons provenientes dos orbitais p_z de cada átomo de carbono da unidade de repetição da estrutura polimérica (mero). Com uma sub-banda completamente preenchida, a outra sub-banda completamente vazia e um intervalo de energia proibida entre uma sub-banda e outra (*gap*) – $E_{\pi-\pi^*}$ – de aproximadamente 2,5 eV, o PPV pode ser caracterizado como um material semiconductor.[1.12] Na Figura 1.2 mostramos a estrutura química do PPV (1.2 a) e sua estrutura eletrônica (1.2 b). Devido às suas propriedades luminescentes, compostos baseados no polímero conjugado PPV têm sido empregados para a fabricação de diodos emissores de luz (OLED),[1.13-1.15] células fotovoltaicas [1.16] e lasers.[1.13] Brazovskii e colab.[1.14] e Kirova e colab.,[1.15] calcularam a estrutura eletrônica do PPV em termos da estrutura de bandas com uma aproximação do tipo *tight-binding*. Trabalhos experimentais de absorção em PPV orientado e PPP (poli – parafenileno) mostraram que esta é uma boa aproximação.[1.16,1.17]

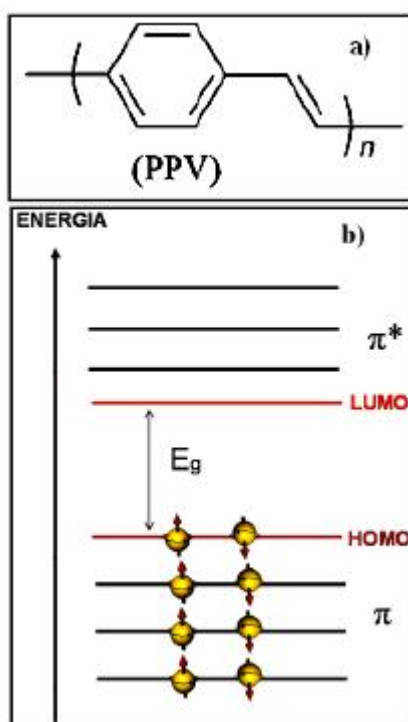


Figura 1.2 – a) Estrutura química do PPV. b) Sub-bandas de energia π e π^* de um polímero conjugado. Os níveis HOMO e LUMO e o *gap* de energia também estão indicados na figura.

De modo geral os polímeros conjugados absorvem fótons no intervalo de comprimento de onda do ultravioleta ao verde ($300 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$) e emitem fótons no intervalo do verde ao vermelho ($500 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$). Este grande *Stokes shift* (o intervalo de energia entre a região de absorção e a de emissão) é uma das características marcantes dos polímeros conjugados e é muito maior que o *Stokes shift* existente em materiais semicondutores inorgânicos.[1.12] Uma outra característica importante é a grande eficiência da emissão nos polímeros conjugados. O efeito da relaxação de elétrons via emissão de fônons é muito maior que em materiais semicondutores inorgânicos tais como o GaAs, o InP, etc. O processo de relaxação é extremamente rápido, ocorrendo em períodos de tempo que podem variar de 100 fs a 1 ps, enquanto nos materiais semicondutores inorgânicos o intervalo de tempo característico é de 1ps a 1 ns. Os picos de fotoluminescência dos polímeros conjugados (decaimento de éxciton com emissão de fônons) são muito alargados, quando comparados aos semicondutores inorgânicos, devido à grande interação elétron-fônon e ao espalhamento da luz emitida, causado por imperfeições e/ou desordem da rede polimérica. Uma característica do espectro de emissão é a presença de réplicas de fônons, devido à relaxação de elétrons de estados excitados para os vários níveis de energia associados às vibrações existentes na molécula polimérica. A alta eficiência da emissão pode ser comprometida por fatores como centros de aniquilação. Centros de aniquilação (por exemplo, defeitos carbonílicos) podem reduzir drasticamente a eficiência da emissão com o elétron recombinando de forma não radiativa com estes defeitos. A formação destes centros em polímeros, de modo geral, entretanto, não é ainda bem compreendida.

A energia do fóton de luz produzido no processo de emissão depende de como os orbitais p_z , responsáveis pela criação da estrutura de bandas, interagem dentro dos meros. Pode-se controlar a altura da banda proibida modificando-se a estrutura química do material. No caso do PPV (que emite luz na região do verde, com $E_{\pi-\pi^*} \sim 2.5 \text{ eV}$) pode-se promover alterações introduzindo radicais laterais à cadeia principal. O poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexiloxi)-p-fenileno-vinileno] do inglês *poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-phenylene vinylene]* (MEH-PPV) é um dos primeiros derivados do PPV com um grupo alcóxico (OC_6H_3) introduzido lateralmente. A introdução do grupo alcóxico faz com que o *gap* diminua, levando à emissões na região do laranja ao vermelho. Na Figura 1.3 são apresentados alguns polímeros conjugados de interesse tecnológico. O completo entendimento do comportamento da variação da banda de energia proibida com a introdução de diferentes grupos laterais depende de cálculos complexos e constitui um tema de pesquisa

atual. Qualitativamente entende-se a variação do *gap* em termos da alteração na deslocalização dos elétrons. A banda de energia proibida em polímeros conjugados aumenta ou diminui em função do maior ou menor confinamento dos elétrons π . Este processo pode ser entendido comparando-o ao comportamento dos níveis de energia em poços quânticos de materiais inorgânicos (por exemplo, GaAs/AlGaAs). O espaçamento entre os níveis de energia em um poço quântico aumenta ou diminui com a diminuição ou aumento da espessura do poço.

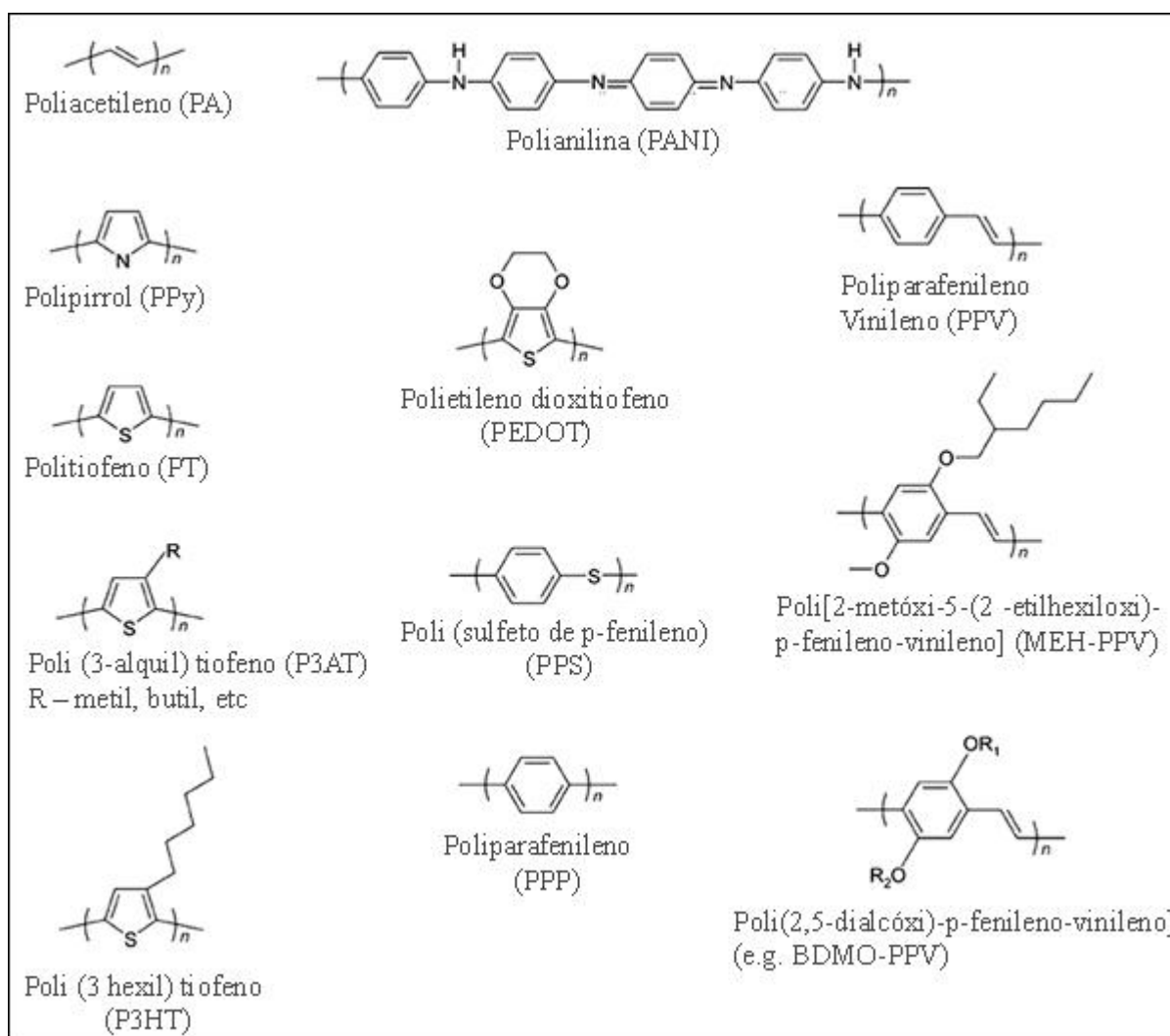


Figura 1.3 – Estrutura química de alguns polímeros conjugados de interesse tecnológico.[1.9]

O comportamento do *gap* em função da temperatura nos polímeros conjugados apresenta um comportamento contrário ao comumente observado em semicondutores inorgânicos. Em semicondutores inorgânicos binários, ternários e em heteroestruturas IV, III-IV ou II-VI, o *gap* diminui com o aumento da temperatura devido aos

mecanismos da interação elétron-fônon e da dilatação térmica.[1.18] Nos polímeros conjugados, à medida que a temperatura aumenta, a cadeia polimérica torna-se mais desordenada provocando uma maior localização dos elétrons e, conseqüentemente, $E_{\pi-\pi^*}$ aumenta. O comportamento das energias de emissão ($E_{\pi-\pi^*}$), da forma de linha dos espectros e das intensidades de emissão em função da temperatura pode fornecer informações importantes sobre propriedades estruturais dos polímeros conjugados como, por exemplo, o comprimento de conjugação médio das moléculas poliméricas.[1.19-1.21] Outros fatores que afetam o comportamento do *gap* nos polímeros, como as interações inter-cadeias, ainda não são bem compreendidos, tanto teórica quanto experimentalmente, sendo objeto de estudos atualmente. O estudo do comportamento do *gap* de materiais poliméricos semicondutores como o MEH-PPV e outros derivados do PPV é, portanto, de grande interesse atual devido à necessidade de maior compreensão dos fenômenos que ocorrem nos processos de absorção e emissão.

O MEH-PPV é um dos polímeros semicondutores mais empregados na fabricação de dispositivos emissores de luz orgânicos OLED (*Organic Light Emitting Diode*).[1.22-1.25] Um dos fatores que o torna um dos polímeros conjugados ativos eletro-opicamente mais estudados e usados na preparação de OLEDs é a sua disponibilidade na forma solúvel, possibilitando desta forma a preparação de filmes pelas técnicas de *spin-coating*, *dip-coating*, entre outras. O MEH-PPV também é utilizado na fabricação de lasers orgânicos.[1.26] Atualmente, uma técnica baseada em impressoras a jato de tinta (*ink-jet*), cuja patente pertence a Epson Co®,[1.27] utiliza soluções de polímeros eletroluminescentes, tais como o MEH-PPV, para a obtenção de filmes finos. Outro polímero conjugado derivado do PPV que está sendo utilizado com sucesso no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, devido a sua maior solubilidade e processabilidade, comparado com o MEH-PPV, é o poli[2,5-bis(3',7'-dimetiloxi)1,4-parafenileno-vinileno] do inglês *poly*[2,5-bis(3',7'-*dimethyloxy*)1,4-*phenylene-vinylene*], também conhecido com OC₁₀C₁₀-PPV ou BDMO-PPV.[1.28]

Os polímeros conjugados podem ser polimerizados ou depositados sobre diversos tipos de substratos, desde os vidros, BK7 e quartzo, passando pelo vidro revestido com ITO (óxido de estanho dopado com índio) ou FTO (óxido de estanho dopado com flúor), metais (Al, Ag, Au, Ca, Cu, etc) até tecidos (lã, nylon, algodão, etc), dependendo das aplicações de interesse.

A deposição sobre vidros (BK7 e quartzo) é utilizada geralmente em instituições de pesquisa, tais como, faculdades, universidades, laboratórios de indústrias, para caracterização e estudo das propriedades ópticas, estruturais e vibracionais de filmes finos

poliméricos através de técnicas de espectroscopia óptica como fotoluminescência (PL), fotoluminescência de excitação (PLE), absorção, Raman e FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*).[1.29-1.42]

Um dos fatores mais importantes, que determina o funcionamento e desempenho de um dispositivo eletrônico, como o OLED, além da pureza do material, é a injeção de portadores de carga dos eletrodos para o material polimérico usado como camada ativa do dispositivo. Para a injeção de buracos (ânodo), eletrodos com alto valor da função trabalho (e. g., ITO e FTO) depositados sobre substratos transparentes (BK7 ou quartzo), são geralmente usados. O ITO e o FTO são condutores elétricos e transparentes na região do visível. Para a injeção de elétrons (cátodo) são normalmente utilizados eletrodos com função trabalho de valor baixo (e. g., Ca, Mg, Al). O cátodo é depositado sobre o filme polimérico por evaporação térmica sob condição de alto vácuo.[1.43-1.46] Na Figura 1.4 é mostrado a estrutura física de um OLED (lado esquerdo) e seu diagrama de energia (lado direito).



Figura 1.4 – Estrutura física de um OLED (lado esquerdo) e seu diagrama de energia (lado direito).

Como a injeção de portadores de carga para a camada ativa de um dispositivo é essencial para o seu funcionamento, o estudo das interfaces é algo de extrema importância. Existem duas interfaces que são as mais relevantes: (i) a interface polímero sobre metal (POM) e (ii) a interface metal sobre polímero (MOP). A interface POM é aquela entre o eletrodo de fundo (ânodo) e o polímero. O polímero normalmente é depositado sobre o ânodo através da técnica de *spin-coating*. A interface MOP é aquela entre eletrodo de topo (cátodo) e o polímero. O metal utilizado como cátodo é depositado sobre o polímero por evaporação em condições de alto vácuo. Para uma melhor comparação das interfaces são feitos dispositivos com apenas um tipo de eletrodo (Ag/polímero/Ag ou Au/polímero/Au). Desta forma, pode-se

estudar diferenças existentes entre os contatos polímero/metál (POM) e metal/polímero (MOP).[1.47,1.48]

O interesse da indústria têxtil se dá devido à aplicação de polímeros conjugados em compostos com fibras natural, artificial ou sintética. A afinidade dos vários tipos de fibras, fios e tecidos com os polímeros conjugados dopados permite a produção de compostos têxteis com propriedades elétricas. Polímeros conjugados depositados sobre tecidos são apropriados para aplicações tecnológicas tais como proteção contra interferência eletromagnética (EMI),[1.49,1.50] geração de calor,[1.51,1.52] sensores químicos,[1.53,1.54] dispositivos armazenadores de carga,[1.55-1.57] sistemas luminescentes,[1.59] proteção de descargas estáticas (ESD),[1.59] células solares,[1.60] monitoramento biomédico,[1.61,1.62] entre outras diversas aplicações em potencial. As fibras têxteis mais usadas como substratos são poliéster,[1.63,1.64] nylon,[1.65-1.67] polietileno tereftalato (PET),[1.68,1.69] algodão,[1.70] lã,[1.71] lã de vidro,[1.72] e alpaca.[1.73]

Neste trabalho faz-se uma extensa revisão teórica incluindo: o átomo de carbono e suas formas hibridizadas, vibrações moleculares, o anel de benzeno, conceitos e síntese de polímeros, estrutura eletrônica (pólarons, bipólarons, éxcitons) e propriedades ópticas de polímeros conjugados. Esta revisão é realizada devido a esta tese ser a primeira do Grupo de Óptica e Optoeletrônica em polímeros e que servirá como base de estudo de polímeros conjugados para os futuros alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado. Na parte experimental: estudamos as propriedades ópticas e estruturais de filmes poliméricos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre diferentes tipos de substratos, empregando várias técnicas, tais como: fotoluminescência (PL), absorção, refletividade, Raman, microscopia eletrônica de varredura (SEM), e apresentamos passo a passo a metodologia para se fabricar dispositivos OLED. Para este estudo depositamos, pela técnica de *spin-coating*, soluções de MEH-PPV/Clorofórmio e BDMO-PPV/Xileno sobre vidro, Al, Ag, Cu, Cr, Ni, Zn, etc. (substratos metálicos), lona, lona resinada, jeans e nylon (substratos têxteis), garapera, cumaru, roxinho, cambará, ipê, papel (substratos de celulose). Comparamos os resultados e analisamos as diferenças intra e inter grupos e com os dados da literatura. Os espectros de eletroluminescência e as curvas IxV indicam que o OLED de MEH-PPV é de melhor qualidade que o de BDMO-PPV. Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 fazemos uma revisão teórica; no capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais e os polímeros utilizados e os conjuntos de amostras; no capítulo 4 estão os resultados experimentais e a discussão para cada conjunto de amostras e por fim no capítulo 5 estão as conclusões.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 A QUÍMICA DO CARBONO

Para se entender os semicondutores orgânicos (e metais sintéticos), tem-se que entender como algo equivalente ao *gap* dos semicondutores inorgânicos pode surgir dentro de uma molécula simples. A chave para este entendimento leva à química do carbono.

O carbono (do latim *carbo*, carvão) é um elemento químico, símbolo C, de número atômico seis (6 prótons e 6 elétrons) com massa atômica de 12 u.m.a., e sólido a temperatura ambiente. Os seis elétrons são distribuídos nas camadas K e L, dois deles na camada K e quatro deles na camada L, denominada camada de valência. Pertence ao grupo (ou família) 14 (ou IV). O carbono é elemento fundamental na constituição dos compostos orgânicos e está presente em todos os seres vivos. São conhecidas quatro formas alotrópicas do carbono: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos.[2.1]

Em 1961 a IUPAC adotou o isótopo ^{12}C como base para a determinação da massa atômica dos elementos químicos. Os isótopos naturais e estáveis do carbono são o ^{12}C (98,89%) e o ^{13}C (1,11%). O carbono-14 é um radioisótopo com uma meia-vida de 5715 anos empregado de forma extensiva na datação de espécimes orgânicos. [2.1]

2.1.1 Orbitais Atômicos

A geometria tridimensional das moléculas é determinada pela orientação relativa de suas ligações covalentes e existem várias teorias com diferentes graus de sofisticação que tratam do assunto. Em 1957 o químico R. J. Gillespie, baseando-se em trabalhos prévios de R. S. Nyholm, N. Sidgwick e H. Powell desenvolvidos em 1940, criou uma ferramenta simples para prever a geometria das moléculas. A teoria recebeu o nome de teoria de repulsão dos pares eletrônicos de valência (TRPEV) e se baseia no argumento que os grupos de elétrons se repelem e a forma adotada pela molécula será aquela em que a repulsão destes grupos eletrônicos seja mínima. Para prever a geometria de uma molécula, é necessário conhecer somente quantos pares de elétrons estão associados ao átomo central para o qual

deve-se escrever a fórmula de Lewis da molécula.¹ É importante recordar que a geometria molecular estará determinada pela distribuição espacial dos pares de elétrons das ligações presentes e também pelos pares não-ligantes que estiverem em torno do átomo central, pois estes exercerão repulsão sobre as ligações, alterando o ângulo das mesmas.[2.2]

A teoria da ligação de valência (*VB-valence Bond Theory*) tenta explicar como dois átomos se ligam. Busca assim apresentar uma interpretação satisfatória para as ligações covalentes. Foi a primeira descrição da ligação covalente desenvolvida em termos de orbitais atômicos. Na teoria VB o que está envolvido é a combinação de dois orbitais atômicos de dois átomos distintos. A teoria VB é um modelo mecânico-quântico da distribuição dos elétrons em uma ligação que vai além da fórmula de Lewis e do modelo TRPEV. Ela fornece uma maneira de calcular numericamente os ângulos e comprimentos de ligações.

Na teoria do Orbital Molecular (MO) os elétrons são tratados como se estivessem espalhados pela molécula como um todo e não ligados especificamente a cada um dos átomos que a compõem. A teoria do Orbital Molecular é a mais usada nos cálculos das propriedades moleculares.[2.3]

Para discutir as propriedades do átomo de carbono fazemos inicialmente uma breve revisão dos tipos de orbitais e suas funções de onda descritas pela mecânica quântica e usadas na teoria dos orbitais moleculares. A equação de Schroedinger independente do tempo descreve o comportamento do elétron no átomo através da equação de autovalores:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano, Ψ é uma autofunção (função de onda) e E é o autovalor (energia). Para o sistema atômico mais simples, o átomo de hidrogênio (um próton e um elétron), esta equação é escrita como:

$$-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi(x,y,z) + U(x,y,z)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z), \quad (2.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , μ é a massa reduzida do sistema núcleo-elétron definida por $1/\mu = 1/m_{elet.} + 1/m_{prot.}$ e ∇^2 é o operador Laplaciano. A Eq. (2.2) descreve a energia total (E) do átomo de hidrogênio, como a soma da energia cinética (contida no primeiro termo) com a energia potencial coulombiana, (descrita pelo termo U). Em coordenadas cartesianas o operador ∇^2 é dado por:

¹ Na fórmula de Lewis são representados todos os elétrons da última camada de cada átomo, bem como cada ligação – covalente simples, covalente dativa e iônica.

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (2.3)$$

e a energia potencial coulombiana é dada por,

$$U(x, y, z) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}. \quad (2.4)$$

A equação de Schroedinger para o potencial coulombiano pode ser resolvida utilizando a técnica de separação de variáveis em coordenadas esféricas de acordo com:

$$-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla^2\Psi(r, \theta, \varphi) + U(r)\Psi(r, \theta, \varphi) = E\Psi(r, \theta, \varphi), \quad (2.5)$$

onde r, θ, φ são as coordenadas esféricas polares e a relação entre as coordenadas cartesianas e esféricas, como pode ser visualizado na Figura 2.1, é dada por: $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$ e $z = r \cos \theta$.

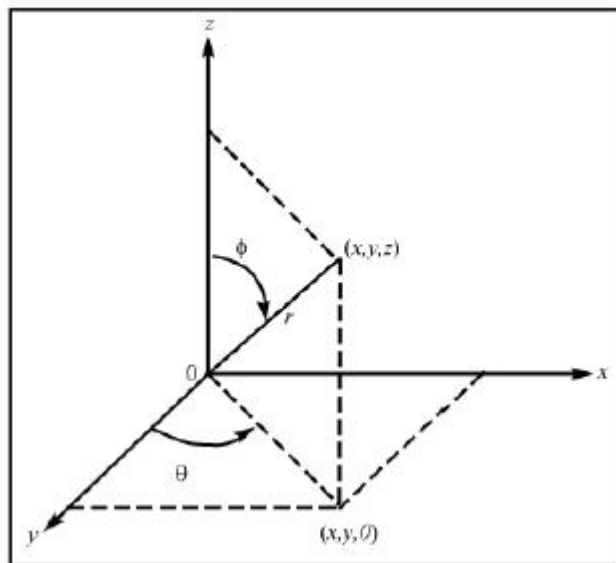


Figura 2.1 – Sistema de coordenadas esféricas.

O Laplaciano em coordenadas esféricas é dado por,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right), \quad (2.6)$$

e a energia potencial coulombiana é dada por,

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.7)$$

onde e é a carga do elétron, ε_0 é a constante de permissividade do vácuo, r é a distância entre o elétron e o próton.

A solução da equação de Schroedinger em coordenadas polares pode ser escrita como o produto de três funções com cada uma delas dependendo somente de uma das coordenadas, de acordo com:

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi). \quad (2.8)$$

Substituindo (2.8) em (2.5) encontramos as três equações diferenciais ordinárias para $R(r)$, $\Theta(\theta)$ e $\Phi(\varphi)$:

$$\frac{d^2\Phi(\varphi)}{d\varphi^2} = -m_l^2\Phi, \quad (2.9)$$

$$-\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \frac{m_l^2\Theta(\theta)}{\sin^2\theta} = l(l+1)\Theta(\theta), \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_n - U(r)] R(r) = l(l+1) \frac{R(r)}{r^2}. \quad (2.11)$$

Resolvendo as Equações de (2.9) a (2.11), encontramos que a equação para $\Phi(\varphi)$ só tem soluções aceitáveis para certos valores de m_l . Usando os valores de m_l na equação para $\Theta(\theta)$, obtêm-se soluções aceitáveis para $\Theta(\theta)$ somente para certos valores de l . Substituindo os valores de l na equação para $R(r)$ verifica-se que essa equação só tem soluções aceitáveis para certos valores da energia E_n , ou seja, a energia do átomo é quantizada.

As $\Psi(r, \theta, \varphi)$ então estão associadas a três números quânticos inter-relacionados (n , l e m_l). A forma geométrica dos orbitais atômicos depende dos valores desses números quânticos. O número quântico principal n determina o tamanho do orbital e também rege os níveis de energia permitidos no átomo. Os seus valores são inteiros e diferentes de zero. O valor do número quântico azimutal l determina a forma do orbital e o seu momento angular ($|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$), todos os seus valores são inteiros indo de zero até $n-1$. O número quântico magnético m_l não tem efeito sobre o tamanho ou a forma geométrica do orbital, mas está relacionado com a sua orientação no espaço diante de um campo magnético externo. O número de orientações, ou seja, número possível de valores de m_l é $2l+1$. [2.4]

A função de onda $\Psi(r, \theta, \varphi)$ pode, portanto, ser reescrita como:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \varphi), \quad (2.12)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a parte radial e $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ é a parte angular dada por:

$$Y_{l m_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{l m_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) = P_{l m_l}(\cos \theta) \Phi_{m_l}(\varphi), \quad (2.13)$$

onde $P_{l m_l}(\cos \theta)$ são os polinômios associados de Legendre.

As funções de onda $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ para $n = 1$ e $n = 2$ são dadas abaixo

$$\Psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\delta/2}, \quad (2.14)$$

$$\Psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \delta) e^{-\delta/2}, \quad (2.15)$$

$$\Psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \cos \theta, \quad (2.16)$$

$$\Psi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \sin \theta e^{i\varphi}, \quad (2.17)$$

$$\Psi_{21-1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \sin \theta e^{-i\varphi}, \quad (2.18)$$

onde $a_0 = \hbar / \mu e^2 \cong 0.53 \cdot 10^{-8}$ cm é o raio de Bohr e $\delta = Zr / a_0$, com Z sendo o número atômico.

Com as funções de onda $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ podemos calcular:

- O autovalor de energia que está associado a cada estado estacionário do elétron E_n ;
- A probabilidade de encontrar um elétron em um elemento de volume $d^3r = r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi$ quando o sistema se encontra em um estado estacionário caracterizado pelos números quânticos n , l e m_l . A probabilidade é obtida pela expressão

$$\left| \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) \right|^2 = \Psi_{n,l,m_l}^*(r, \theta, \varphi) \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) = \left| R_{nl}(r) \right|^2 \left| Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \right|^2. \quad (2.19)$$

Gráficos de $\left| \Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi) \right|^2$ em três dimensões geram as formas geométricas dos orbitais atômicos (OA): s , p , (d , f) de acordo com a notação que procede da espectroscopia: $l = 0$ orbitais s (*sharp*), $l = 1$ orbitais p (*principal*), $l = 2$ orbitais d (*diffuse*), $l = 3$ orbitais f (*fundamental*), etc. Somente os orbitais s e p são importantes na química orgânica. Os orbitais descrevem o volume do espaço em volta do núcleo onde o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado (90-95%).

Os orbitais atômicos geralmente são funções de onda complexas. Através da superposição linear, a partir dos orbitais $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)$ e $\Psi_{n,l,-m_l}(r, \theta, \varphi)$ pode se construir orbitais reais que mostram uma dependência angular simples e de fácil representação gráfica.

O orbital s é uma função de onda $\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi)$ real. Para representar graficamente a dependência angular do orbital s fixamos r e medimos em cada direção dos ângulos polares θ e φ um segmento de linha com comprimento $\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \varphi)$. A superfície obtida pela variação de θ e φ é uma esfera centrada na origem das coordenada x , y e z .

Quando $l = 1$ a função de onda $\Psi_{n,1,m_l}(r, \theta, \varphi)$ é denominada orbital p . Dos orbitais $\Psi_{2,1,0}$, $\Psi_{2,1,1}$ e $\Psi_{2,1,-1}$ dados nas Equações de (2.16) a (2.18) pode-se formar três superposições lineares:

$$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi), \quad (2.20)$$

$$-\frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) - \Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi)], \quad (2.21)$$

$$+\frac{i}{\sqrt{2}}[\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi) + \Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi)]. \quad (2.22)$$

As três funções de onda dadas nas Equações (2.20) a (2.22) podem ser reescritas como:

$$\Psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \frac{z}{r}, \quad (2.23)$$

$$\Psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \frac{x}{r}, \quad (2.24)$$

$$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \delta e^{-\delta/2} \frac{y}{r}. \quad (2.25)$$

Os orbitais s definidos acima e os orbitais p obtidos de acordo com as Equações (2.14), (2.23), (2.24) e (2.25) são mostrados na Figura 2.2.

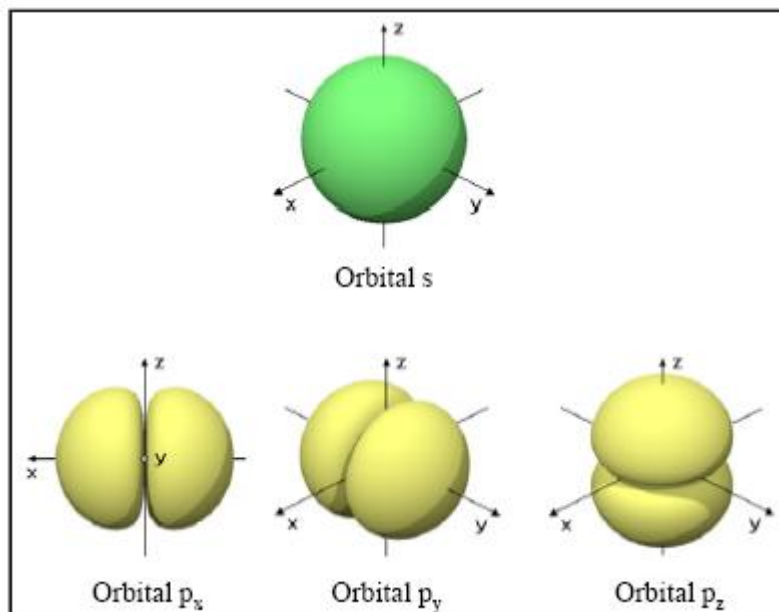


Figura 2.2 – Orbitais atômicos calculados a partir das densidades de probabilidades obtidas das Equações (2.14), (2.23), (2.24) e (2.25).[2.4]

A equação de onda de Schroedinger pode ser resolvida exatamente para poucos potenciais. Por esta razão tornou-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos ou de técnicas de aproximação que permitam obter autofunções e autovalores para potenciais em átomos multieletrônicos, como o carbono. Um método aproximativo para encontrar as soluções da equação de Schroedinger muito utilizado é o de Hartree-Fock. Este método utiliza-se de algumas simplificações:

- A primeira aproximação, a de Born-Oppenheimer, separa a contribuição eletrônica da contribuição nuclear.
- A segunda aproximação é a blindagem eletrônica. Os elétrons mais próximos ao núcleo criam um efeito de blindagem para os elétrons das camadas mais externas. Isto leva a um potencial efetivo devido à carga efetiva (Z_{ef}) resultante dos elétrons próximos ao núcleo, que atua sobre os elétrons de valência. Desta forma, só são considerados explicitamente as funções de onda dos elétrons de valência.
- A terceira aproximação é subdividir o termo da repulsão eletrônica em termos de componentes monoelétrônicas.

Com estas aproximações a solução da equação de onda de Schroedinger para um sistema de $2n$ elétrons pode ser dada por uma série de equações sendo uma equação para cada elétron, ou seja, um conjunto de $2n$ equações. A energia total será a soma das

energias totais de cada elétron e a autofunção total será o produto das $2n$ autofunções dos $2n$ elétrons independentes. A aproximação de Hartree-Fock nos permite discutir os átomos multieletrônicos em termos das soluções obtidas para o átomo de hidrogênio.

2.1.2 Carbono

O carbono, como muitos elementos químicos, forma ligações covalentes. Ele pode estabelecer até quatro ligações covalentes, pois apresenta quatro elétrons na camada de valência (L). A ligação química que ocorre com átomos de carbono pode ser descrita em duas etapas:

I – Promoção e

II – Hibridização.

A etapa de promoção antes da hibridização pode ser ilustrada através de um diagrama dos níveis de energia. O diagrama dos níveis de energia é mostrado na Figura 2.3. Os seis elétrons do carbono são indicados por flechas, representando o spin dos elétrons distribuídos nos orbitais atômicos seguindo a regra de Pauli.

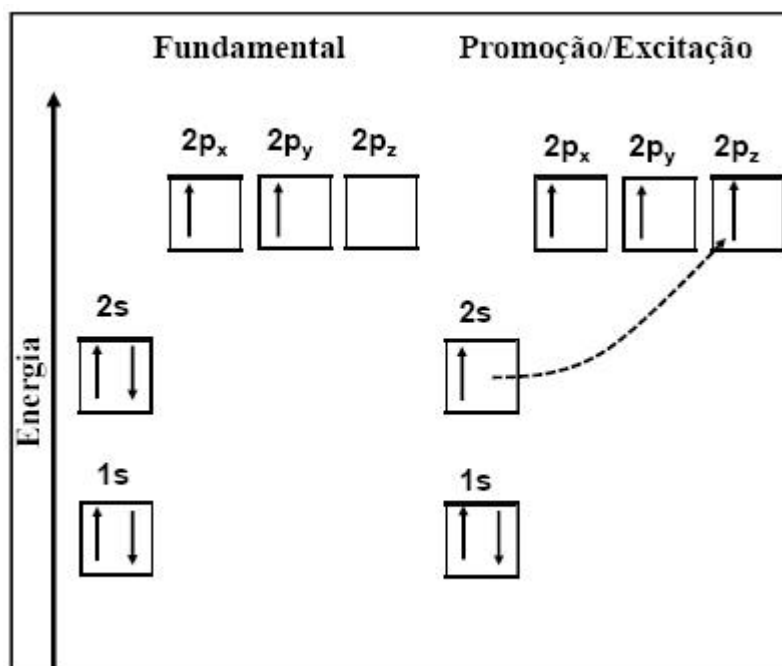


Figura 2.3 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2p_z.

Um elétron do orbital 2s ganha energia e é promovido para o orbital 2p_z, deixando o átomo excitado e em uma configuração em que existem quatro elétrons desemparelhados e com menor energia. A partir deste estado excitado ocorre a hibridização, uma “mistura” dos orbitais. Os orbitais híbridos surgem da fusão dos orbitais puros, dando origem a novos orbitais atômicos. O carbono pode apresentar hibridização do tipo sp³, sp² e sp, dependendo do tipo de ligação da qual participa.

Existem quatro orbitais atômicos sp³ definidos matematicamente como combinações lineares das funções dos orbitais puros 2s e 2p. As combinações possíveis são indicadas na Eq. (2.26).

$$\begin{aligned}
 \Psi_{sp_1^3} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}, \\
 \Psi_{sp_2^3} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}, \\
 \Psi_{sp_3^3} &= \Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y} - \Psi_{2p_z}, \\
 \Psi_{sp_4^3} &= \Psi_{2s} - \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y} + \Psi_{2p_z}.
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

Na Figura 2.4 mostramos o diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp³ e a distribuição eletrônica dos orbitais após a hibridização.

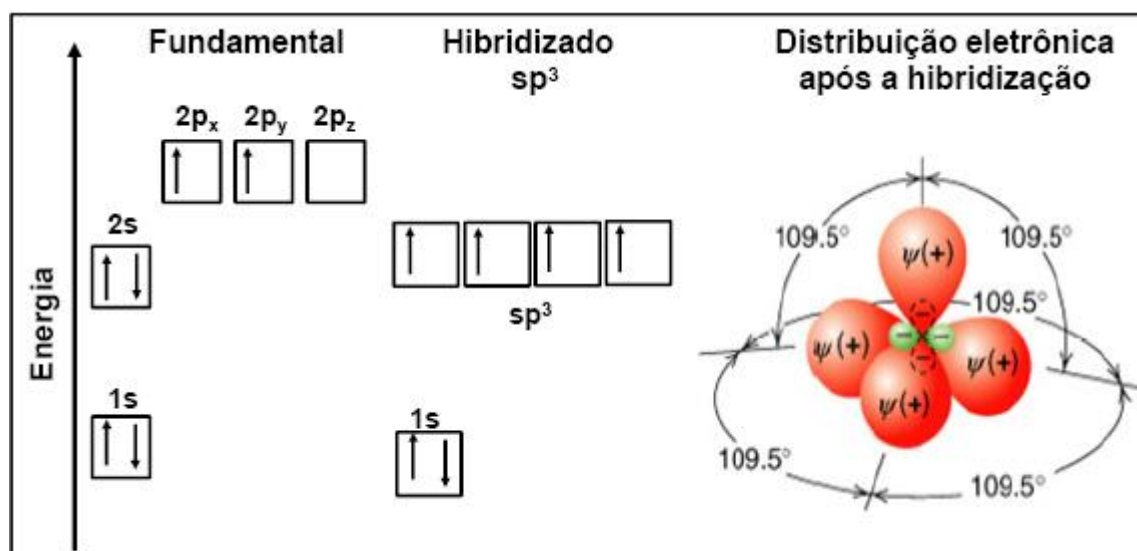


Figura 2.4 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp³ e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.

Os 4 orbitais híbridos sp³ estão simetricamente dispostos nos vértices de um tetraedro, e assim o ângulo estabelecido entre estes é de 109,5°. A hibridização sp³ é a que

ocorre com átomos de carbono que estabelecem exclusivamente ligações simples. Segundo este modelo de hibridização o carbono pode formar quatro ligações, por exemplo, compartilhando elétrons com os átomos de hidrogênio formando o CH_4 (metano), ou com outro carbono sp^3 formando o $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ (etano), conforme representado na Figura 2.5.

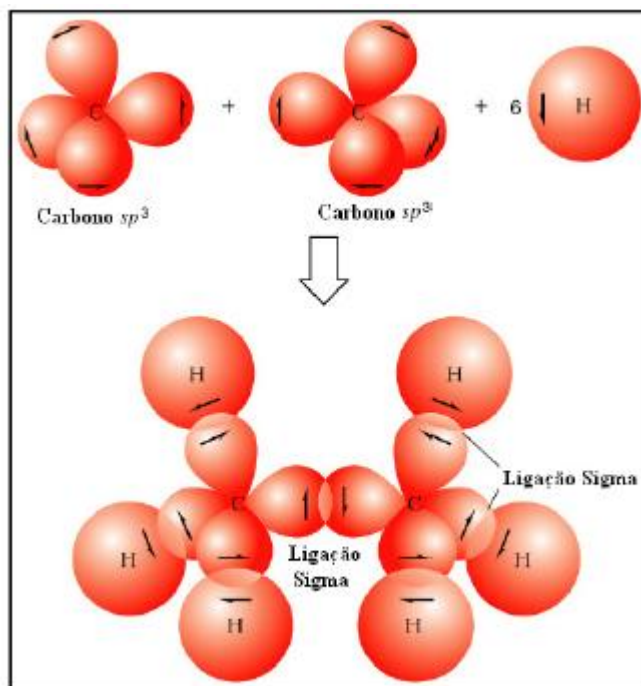


Figura 2.5 – Etano: uma molécula com hibridização sp^3 . [2.5]

As ligações que apresentam simetria cilíndrica ao longo do eixo que une os dois átomos, como por exemplo, as que ocorrem entre o orbital híbrido sp^3 do carbono e o orbital s puro do hidrogênio ($\text{sp}^3\text{-s}$) e entre os orbitais híbridos sp^3 ($\text{sp}^3\text{-sp}^3$), são denominadas ligações sigma (σ). A maior densidade eletrônica está concentrada entre os núcleos e o seu comprimento de ligação é pequeno. Estas características tornam a ligação sigma muito forte. Na Figura 2.6 mostramos um esquema de ligação σ entre orbitais s puros.

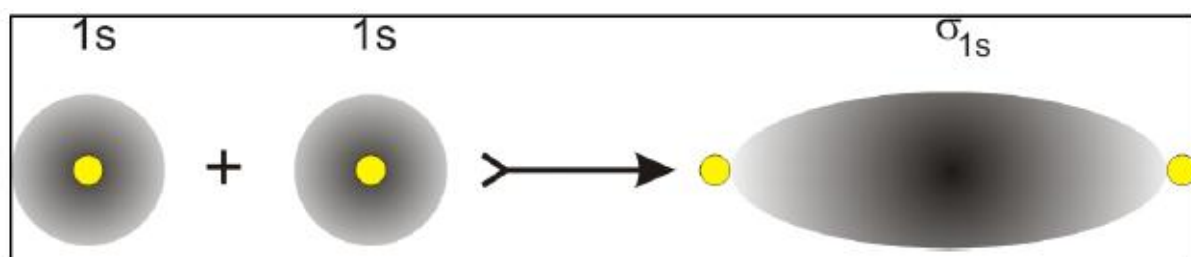


Figura 2.6 – Ligação σ entre orbitais s .

Existem três orbitais atômicos sp^2 definidos matematicamente como combinações lineares das funções dos orbitais puros $2s$ e $2p$, como segue:

$$\begin{aligned}\Psi_{sp_1^2} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_z}, \\ \Psi_{sp_2^2} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} + \Psi_{2p_y}, \\ \Psi_{sp_3^2} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_x} - \Psi_{2p_y}.\end{aligned}\quad (2.27)$$

Na Figura 2.7 mostramos o diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp^2 e a distribuição eletrônica dos orbitais após a hibridização.

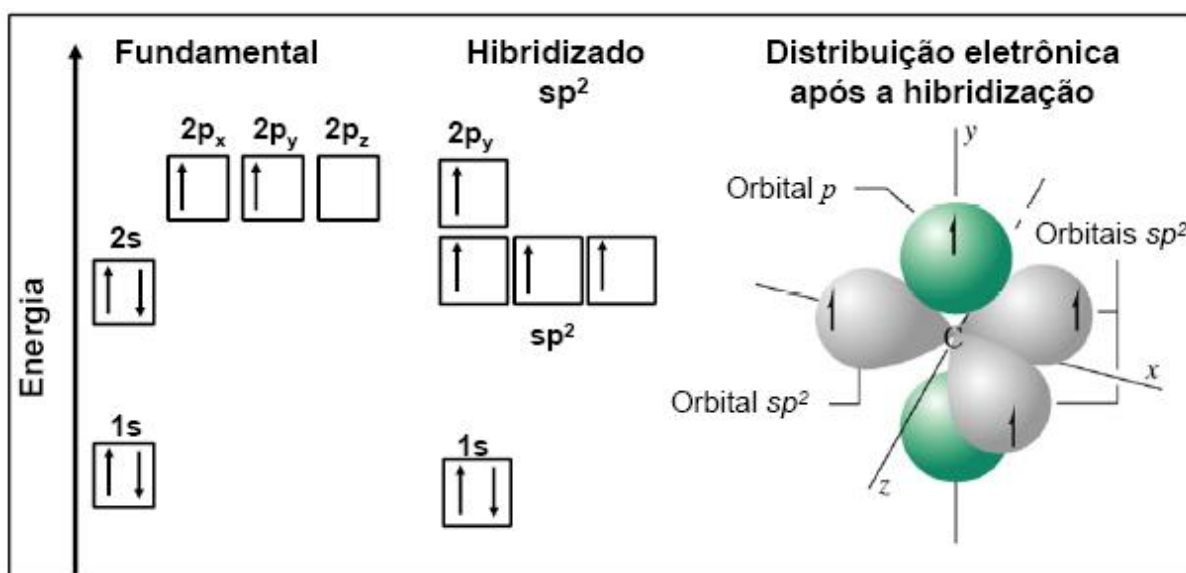


Figura 2.7 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp^2 e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.[2.5]

Os orbitais híbridos sp^2 situam-se em um mesmo plano formando um ângulo de 120° . O orbital p_y puro situa-se perpendicularmente a este plano, conforme representado no lado direito da Figura 2.7. A hibridização sp^2 é a que ocorre com átomos de carbono que estabelecem uma ligação dupla. Na Figura 2.8a) mostramos o eteno que é um exemplo de molécula em que surge a hibridização sp^2 do átomo de carbono. A sua estrutura é $H_2C=CH_2$: a dupla ligação entre os átomos de carbono é constituída por uma ligação σ entre os orbitais híbridos sp^2 e uma ligação denominada π entre os orbitais p puros. A ligação entre o carbono e o hidrogênio é uma ligação σ do tipo σ_{sp^2-s} . Na Figura 2.8b) mostramos um esquema de ligação π entre dois orbitais puros p . A ligação π é formada pela sobreposição lateral dos dois

orbitais p não hibridizados. Por ser mais afastada do núcleo ela é mais fraca que a σ e o seu respectivo orbital é mais deslocalizado, isto é, ocupa um espaço relativamente grande acima e abaixo do eixo internuclear.

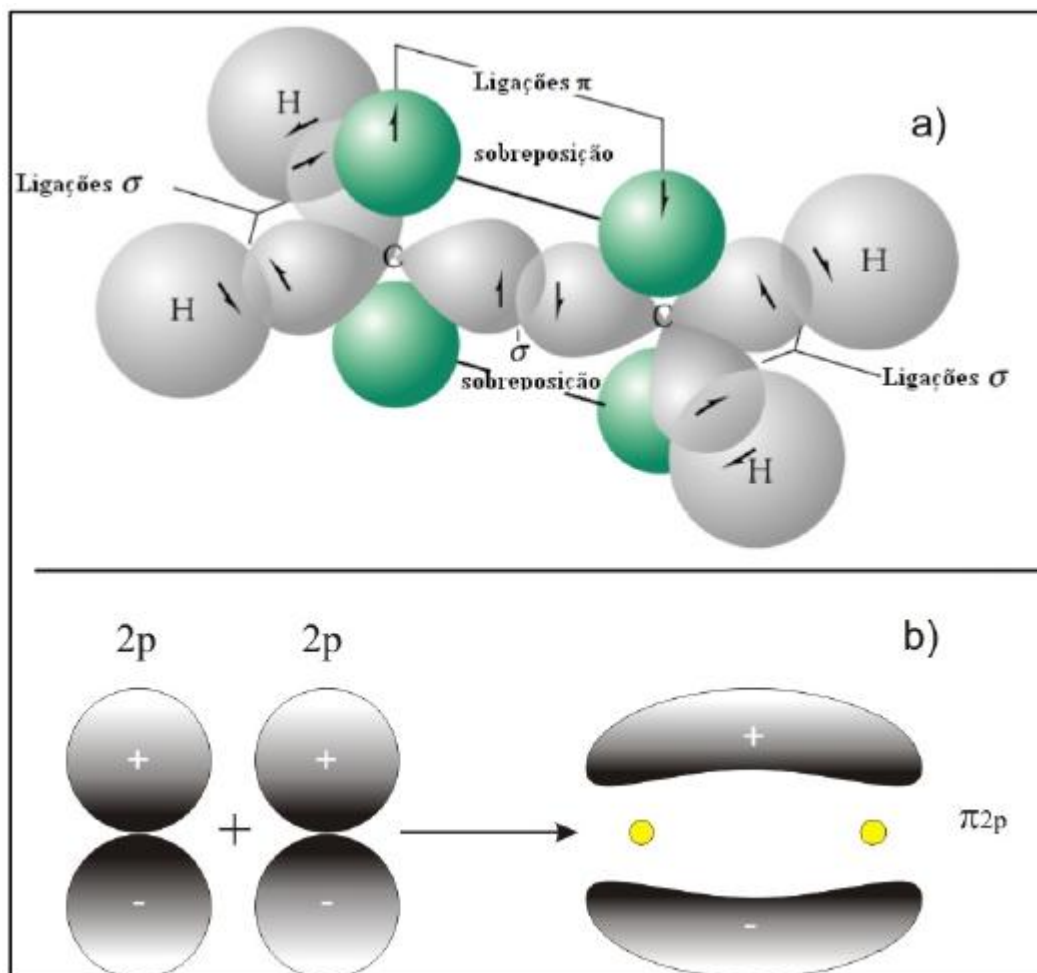


Figura 2.8 – a) Eteno: uma molécula com hibridização sp^2 . [2.5] b) Ligação π entre dois orbitais p. [2.2]

Existem dois orbitais atômicos sp definidos matematicamente como combinações lineares das funções dos orbitais puros 2s e 2p_z, como mostra a equação a seguir:

$$\begin{aligned}\Psi_{sp_1} &= \Psi_{2s} + \Psi_{2p_z} \\ \Psi_{sp_2} &= \Psi_{2s} - \Psi_{2p_z}\end{aligned}\quad (2.28)$$

Na Figura 2.9 mostramos o diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp e a distribuição eletrônica dos orbitais após a hibridização.

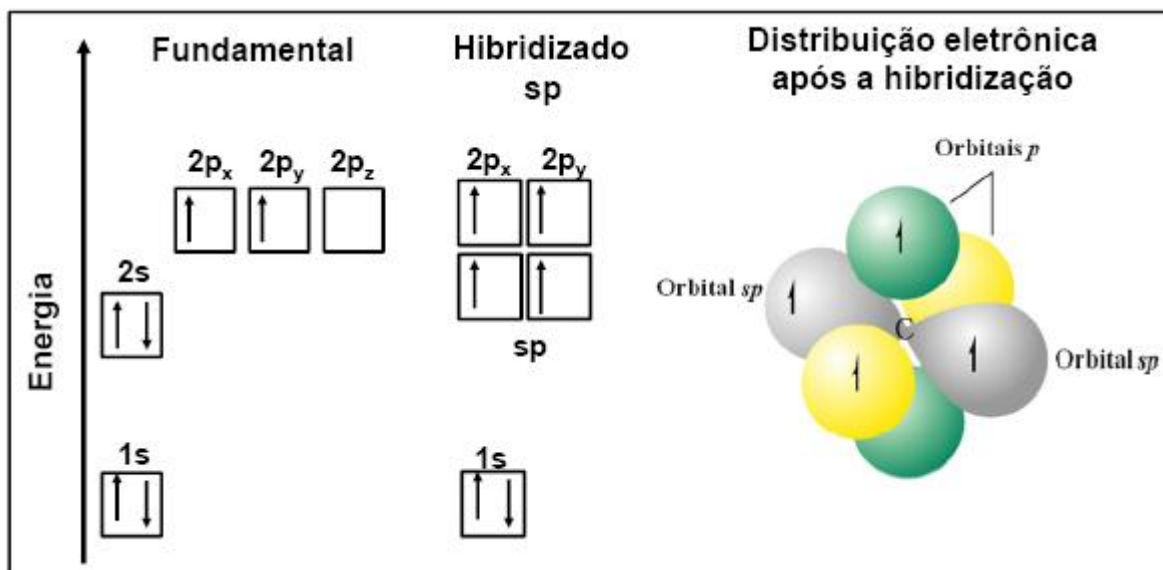


Figura 2.9 – Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a hibridização do tipo sp e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após a hibridização.[2.5]

Os dois orbitais híbridos sp alinham-se ao longo de um eixo (por exemplo, z) formando um ângulo de 180° , enquanto os dois orbitais p puros situam-se perpendicularmente aos orbitais híbridos (ao longo dos eixos x e y). A hibridização sp é a que ocorre com átomos de carbono que estabelecem uma ligação tripla ($-C \equiv$) ou então duas ligações duplas ($=C =$). Nesta forma, dois átomos de carbono podem ligar-se com dois átomos de hidrogênio, por exemplo, para formar a molécula do acetileno (etino) $HC \equiv CH$, como representado na Figura 2.10. A ligação tripla entre os átomos de carbono é constituída por uma ligação σ entre os orbitais híbridos sp e duas ligações π entre os orbitais p puros. A ligação C-C entre os orbitais sp é do tipo σ .

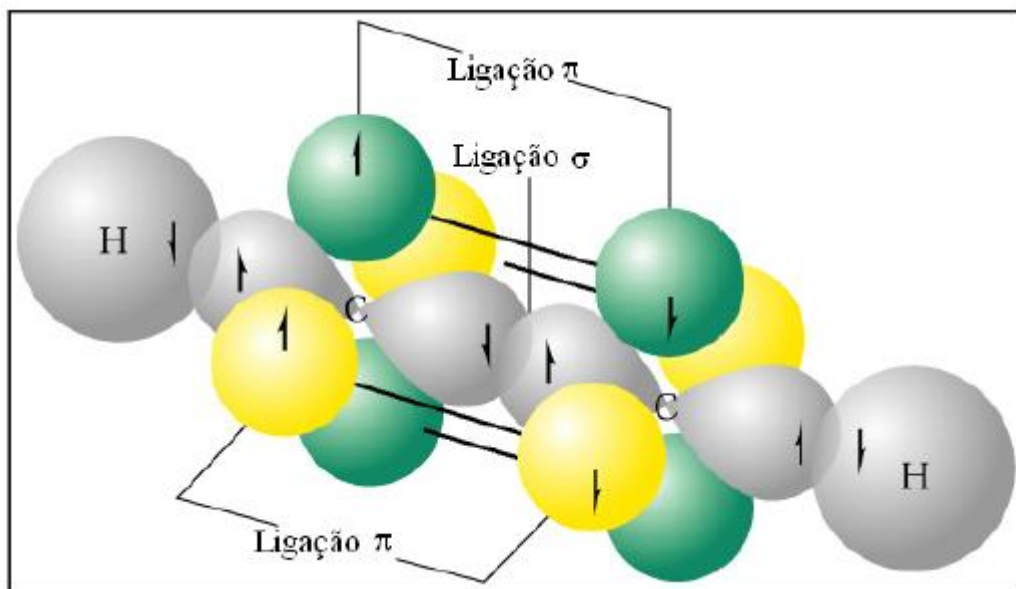


Figura 2.10 – Acetileno (etino): Molécula com hibridização sp . [2.5]

A ligação tripla entre carbonos ($C\equiv C$) é mais forte do que a dupla ($C=C$) que por sua vez é mais forte que a simples ($C-C$). Na Figura 2.11 mostramos as estruturas químicas, comprimento e ângulo de ligação do Etano, Eteno e Etino, para comparação.

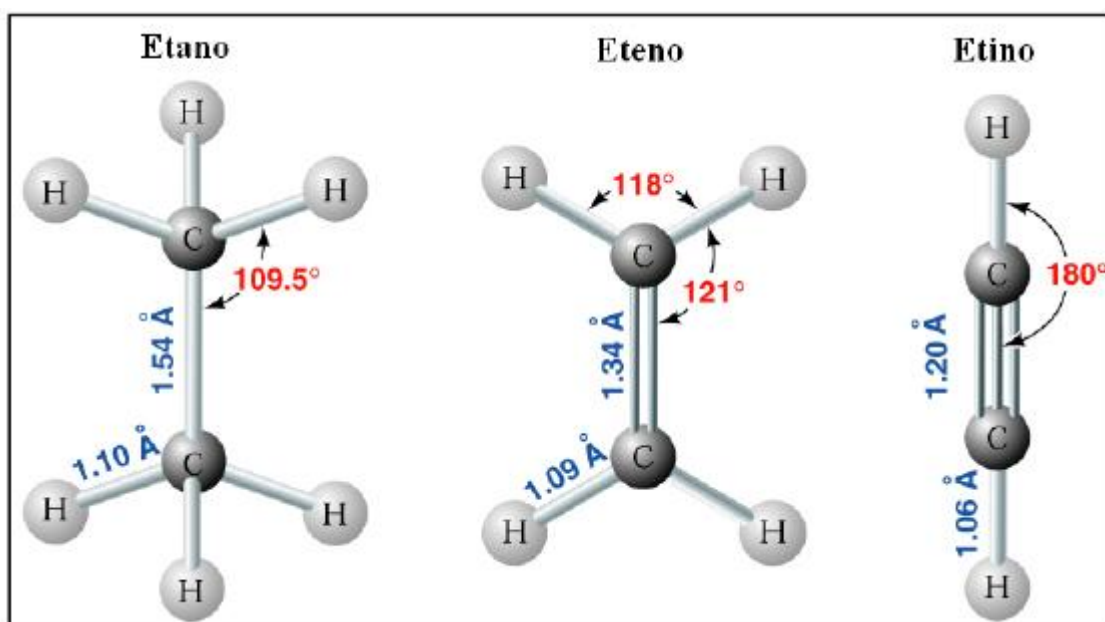


Figura 2.11 – Estruturas químicas, comprimento e ângulo de ligação do Etano, Eteno e Etino. [2.5]

Observa-se que o comprimento de ligação entre os átomos de carbono reduz-se à medida que aumentamos a complexidade da ligação, ou seja, passamos de ligações simples para triplas.

2.1.3 O anel benzênico

O composto conhecido como benzeno foi isolado pela primeira vez em 1825, por Michael Faraday. Ele extraiu o composto do gás obtido do óleo de baleia utilizado na época para a iluminação pública em Londres. Devido a sua origem, os químicos da época sugeriram o nome “feno”, da palavra grega *phainei* (brilhar). Em muitos compostos, o nome feno continua associado com o anel benzênico, tal como no fenol. Somente nove anos depois (1834) é que a fórmula molecular (C_6H_6) foi corretamente determinada por Eilhardt Mitscherlich. Ele decidiu chamar o composto de benzina, devido a sua relação com o ácido benzóico, um composto já conhecido na época. Finalmente, mais tarde, o nome passou a ser benzeno. No benzeno e em outros compostos similares a razão entre a quantidade de átomos de hidrogênio e a de carbono, H/C, é bastante baixa. Estes compostos são tipicamente encontrados em óleos produzidos por plantas. Os químicos antigos chamavam estes compostos de “aromáticos”, devido ao agradável aroma que, em geral, estas substâncias possuem. Desta forma, eles eram distinguidos dos “alifáticos”, compostos onde a relação H/C é bem mais alta, que são obtidos, por exemplo, na degradação química de gorduras. Hoje, o termo aromático tem outro significado químico: identifica certos tipos de estruturas, sem levar em conta a presença ou não de odor. Para ser aromático, o composto deve ser cíclico, planar, possuir uma nuvem contínua de elétrons π deslocalizados e a nuvem eletrônica deve conter um número par de pares de elétrons π . O benzeno é um composto aromático, baseado nos critérios atuais.[2.6]

O anel benzênico é um dos mais importantes e versáteis blocos construtores da química orgânica. Seus elétrons π deslocalizados têm notáveis propriedades com respeito à sua interação com a luz e muitas moléculas contendo estas estruturas podem doar ou receber cargas com relativa facilidade. Muito da física molecular, incluindo a física dos semicondutores orgânicos, está relacionada com moléculas que contem anéis benzênicos, por exemplo, o poli-parafenileno (PPP), o poli-parafenileno vinileno (PPV) e seus derivados, como o poli[2,5-bis(2,8-etil-hexil)-1,4-parafenileno vinileno] (BEH-PPV), o poli[2-metóxi-5-

(2'-etilhexiloxi)-p-parafenileno-vinileno] (MEH-PPV), o poli[2,5-bis(3',7'-dimetiloctiloxi)1,4-parafenileno-vinileno] (BDMO-PPV), e outros.

De acordo com o modelo de orbitais, os carbonos do benzeno estão hibridizados na forma sp^2 : duas ligações com carbonos adjacentes formando um ângulo de 120° com cada um e a outra com um átomo de hidrogênio. Todas essas ligações são do tipo σ , estando no mesmo plano. Em cada átomo de carbono resta ainda um orbital p puro não hibridizado. Na Figura 2.12a) é apresentado a estrutura esquemática dos orbitais p do benzeno. Estes orbitais p formam ligações π com os átomos vizinhos. Na Figura 2.12b) mostramos o orbital molecular π do benzeno resultante da superposição dos orbitais p acima e abaixo do anel de benzeno. A ligação é estabelecida entre os átomos adjacentes, ou seja, estas ligações π não têm localização rígida, são deslocalizadas. Devido a esta deslocalização dos eletrons a distância carbono-carbono é de $1,40 \text{ \AA}$, diferente das distâncias das ligações simples ($1,53 \text{ \AA}$) e duplas ($1,30 \text{ \AA}$) e também de sua média aritmética. Desta forma pode-se representar o benzeno como um anel hexagonal, contendo ligações duplas alternadas (normalmente usada) ou com um círculo no seu interior, conforme mostramos nas Figura 2.12c) e 2.12d), respectivamente.

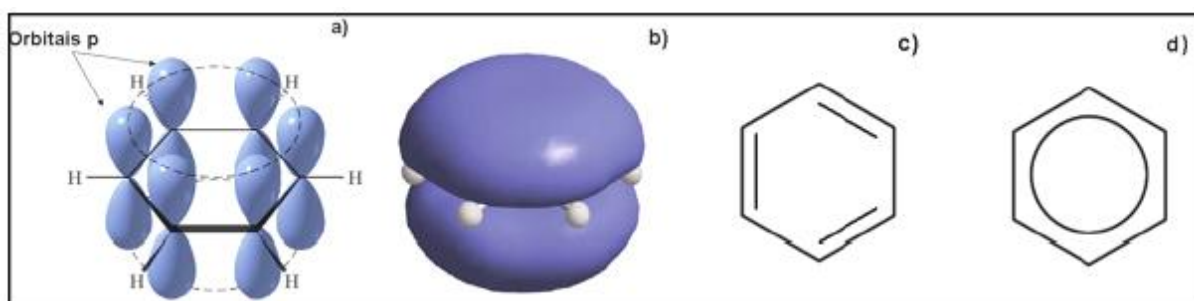


Figura 2.12 – a) Representação esquemática dos orbitais p do benzeno. b) o orbital molecular resultante da superposição dos orbitais p acima e abaixo do anel de benzeno. c) Representação do benzeno com um anel hexagonal contendo ligações duplas alternadas (normalmente usada), e d) Representação do benzeno com um anel hexagonal contendo um círculo no seu interior.[2.7]

A estrutura eletrônica do benzeno surge da combinação dos 6 orbitais atômicos $2p_z$ que formam três orbitais moleculares antiligantes (π^*) e três ligantes (π). Os orbitais moleculares antiligantes (π^*) são formados pela subtração das funções de onda dos orbitais atômicos, enquanto os ligantes (π) são formados pela adição das funções de onda dos orbitais atômicos. Na Figura 2.13 representamos um diagrama de energia do orbital atômico e

dos moleculares do benzeno. Os sinais + e - mostrados no diagrama não representam carga eletrostática, mas se referem ao sinal da fase nas equações que descrevem estes orbitais. Quando as fases são correspondentes, os orbitais se sobrepõem para gerar uma região comum de mesma fase.

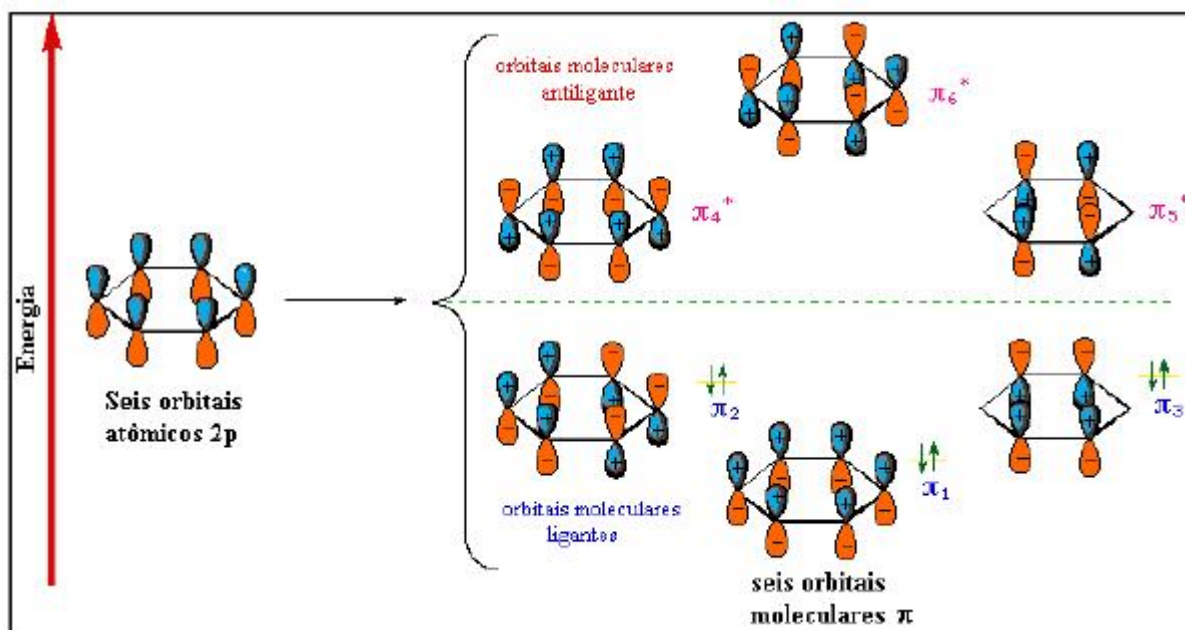


Figura 2.13 – Diagrama de energia da estrutura eletrônica do benzeno.[2.8]

No orbital π_1 , visto na Figura 2.13, o caráter ligante entre cada par de carbono adjacente é igual. No π_2 existem interações antiligantes entre os carbonos C2 e C3 e entre C5 e C6. Já no π_3 o caráter ligante ocorre apenas entre os átomos C2 e C3 e entre o C5 e C6.

No benzeno, cada um dos seis átomos de carbono forma ligações sigma com os carbonos adjacentes e com um de hidrogênio. Os elétrons que sobram nos orbitais p_z fazem ligações tipo π . Assim teremos seis elétrons formando ligações π deslocalizadas. Na Figura 2.14 mostramos as sub-bandas do benzeno. Da teoria dos orbitais moleculares temos que as ligações π possibilitam a formação de bandas π . A banda π é desdobrada em seis sub-bandas agrupadas em dois blocos de três (um ligante π e outro antiligante π^*) separadas por um intervalo de energia proibida, equivalente a um *gap* nos semicondutores inorgânicos. Cada sub-banda pode ser ocupada por dois elétrons (um *spin up* e um *spin down*). Desta forma, as três sub-bandas de menor energia (denominadas π) estarão completamente preenchidas pelos

seis elétrons provenientes dos orbitais p_z de cada átomo de carbono e as outras três sub-bandas estarão desocupadas (denominadas π^*).

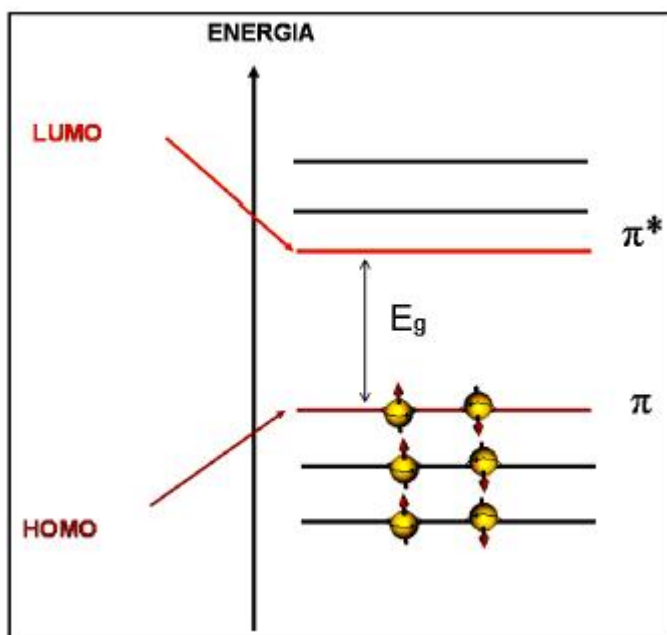


Figura 2.14 – Bandas de energia π e π^* do benzeno. Os níveis HOMO e LUMO e o *gap* de energia característica do benzeno ($E_g \cong 4,4$ eV) [2.9] também estão indicados na figura.

O último nível ocupado da banda π é denominado HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o primeiro nível desocupado da banda π^* é denominado LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). A diferença entre a HOMO e a LUMO é o *gap* de energia que para o benzeno é $E_g \cong 4,4$ eV.[2.9]

2.1.3.1 Vibrações Moleculares

A vibração dos átomos no interior de uma molécula apresenta energia coerente com a região do contínuo eletromagnético que vai de 100 cm^{-1} (12,39 meV) a 10000 cm^{-1} (1239,8 meV), região do infravermelho médio e distante. As linhas espectrais detectadas nesta região são o objeto das técnicas espectroscópicas denominadas de espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Raman.

Fisicamente os dois processos, Raman e infravermelho, são diferentes. A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação absorvida tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais. No espalhamento Raman a radiação, geralmente, na região do visível ou ultravioleta, interage com a molécula e é espalhada com

frequência ligeiramente modificada. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. Considerando os mesmos estados vibracionais, a frequência Raman seria a mesma do infravermelho. Embora os mesmos valores de frequência s vibracionais sejam obtidos através dos espectros Raman ou infravermelho, o fato de diferentes mecanismos estarem envolvidos implica em diferentes regras de seleção, pois para que uma transição seja ativa no infravermelho é necessário que haja variação do momento dipolar durante a vibração. A atividade Raman difere no sentido de que o momento de dipolo a ser considerado é o induzido pela radiação eletromagnética incidente, isto é, deve haver variação da polarizabilidade da molécula durante a vibração.[2.10]

Para entendermos os modos vibracionais do benzeno fazemos inicialmente uma breve revisão sobre vibrações em moléculas mais simples, diatômicas (H_2) e triatômicas (H_2O) e sobre o procedimento para calcular os modos vibracionais de moléculas poliatômicas.

Em uma molécula diatômica os átomos vibram em torno de sua posição de equilíbrio r_0 . Para pequenos deslocamentos em torno de r_0 ($r - r_0 / r_0 \ll 1$) este movimento pode ser bem representado por um oscilador harmônico. Para facilitar a análise vamos fixar inicialmente o átomo 1 na origem das coordenadas das posições, $r = 0$ e o átomo 2 em $r = r_0$. Isto é equivalente a dizer que o átomo 1 tem massa infinita e o átomo 2 tem uma massa pequena. Assim podemos analisar o sistema considerando o modelo de oscilador harmônico. O oscilador harmônico em mecânica quântica envolve a determinação das soluções da equação de Schroedinger para uma partícula de massa m (neste caso o átomo 2, que está em $r = r_0$) movendo-se numa região onde a energia potencial $U(r)$ é dada pela função:

$$U(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2, \quad (2.29)$$

onde k é a constante de elasticidade e $(r - r_0)$ corresponde ao deslocamento em torno da posição de equilíbrio r_0 do átomo 2. Na Figura 2.15 mostramos a curva de energia potencial real de uma molécula diatômica.

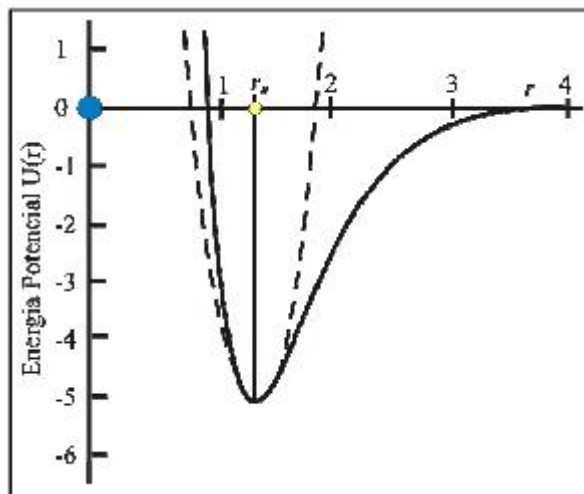


Figura 2.15 – Curva de energia potencial de uma molécula diatômica. A curva tracejada corresponde à aproximação do oscilador harmônico.

A equação de Schroedinger para o oscilador harmônico, portanto, pode ser escrita como:

$$\frac{d^2\Psi(r)}{dr^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{k(r-r_0)^2}{2} \right) \Psi(r). \quad (2.30)$$

A resolução da Equação (2.30) para o oscilador harmônico determina as auto-energias E_n , dadas por:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (2.31)$$

onde n é o número quântico vibracional e ω_0 é a frequência angular clássica $\omega_0 = 2\pi f_0 = \sqrt{k/m}$. Na Figura 2.16 mostramos a curva de energia potencial e os níveis vibracionais do oscilador harmônico simples.

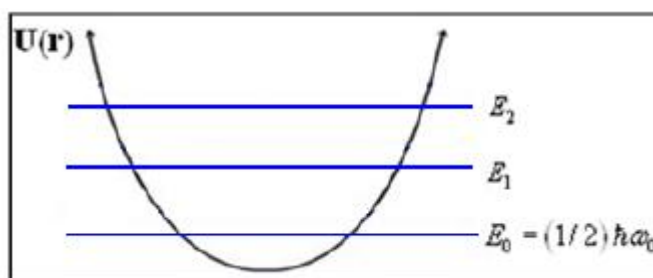


Figura 2.16 – Energia potencial $U(r)$ e energia vibracional quantizada de um oscilador harmônico simples descrito pela mecânica quântica.

Uma molécula diatômica tem um modo vibracional bem simples, denominado vibração de valência ou estiramento. Este modo consiste de variações infinitesimais entre as distâncias internucleares. No estiramento os átomos se movem na direção da ligação química. Na Figura 2.17 apresentamos o modo vibracional de estiramento em uma molécula diatômica.



Figura 2.17 – Modo vibracional de estiramento em uma molécula diatômica.

Os movimentos vibracionais de uma molécula poliatômica são muito mais complexos do que os de uma molécula diatômica. Existem mais ligações que podem vibrar gerando outros modos de vibração além do estiramento, tais como, as vibrações de deformações angulares no plano molecular e fora do plano molecular. Por exemplo, na molécula da água (H_2O) temos vários tipos de vibrações, tais como, estiramentos simétricos e assimétricos, e as deformações angulares simétricas e assimétricas no plano e fora do plano molecular. O estiramento simétrico é mostrado na Figura 2.18. Neste caso os átomos de hidrogênio se afastam e se aproximam do átomo central de oxigênio, alterando sua distância sem alterar o ângulo entre eles.

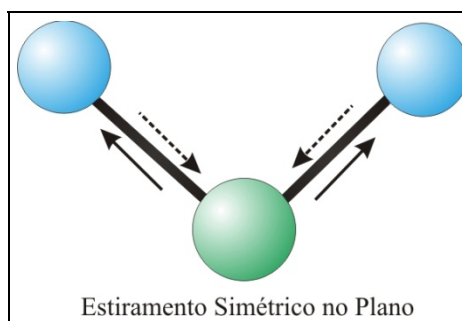


Figura 2.18 – Estiramento simétrico da molécula da água.

Na Figura 2.19 mostramos o estiramento assimétrico na molécula da água. No estiramento assimétrico um átomo de hidrogênio se aproxima e outro se afasta do átomo de oxigênio sem alterar o ângulo.

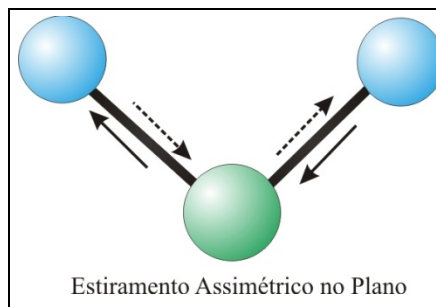


Figura 2.19 – Estiramento assimétrico da molécula da água.

As vibrações de deformação angular no plano molecular podem ser simétricas (δ_s) ou assimétricas (δ_{as}). Na Figura 2.20 mostramos a deformação tipo rotação e tipo tesoura da molécula de água. Nas deformações angulares simétricas (tipo rotação) os átomos de hidrogênio conectados ao átomo de oxigênio variam seu ângulo de valência na mesma quantidade, mantendo a distância entre si. Nas deformações angulares assimétricas (tipo tesoura), os átomos de hidrogênio conectados ao átomo de oxigênio se aproximam e se afastam entre si alterando seu ângulo de valência.

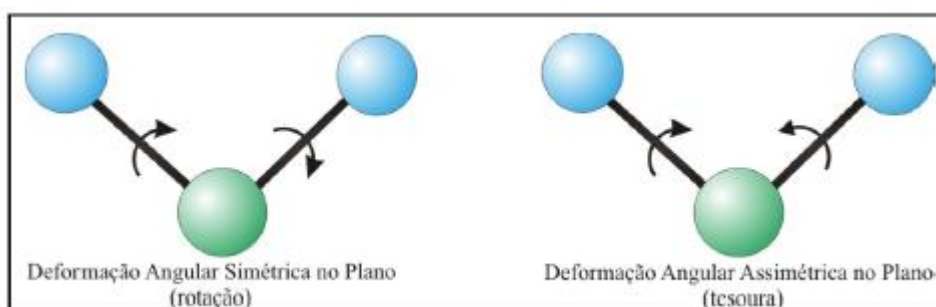


Figura 2.20 – Deformação angular tipo rotação e tesoura da molécula de água.

Na Figura 2.21 mostramos as deformações tipo *wagging* e tipo *twisting* da molécula da água. Nas vibrações de deformação angular fora do plano molecular ocorrem variações dos ângulos de ligações. Neste caso consideram-se os movimentos: simétrico (*wagging*) e assimétrico (*twisting*). No *wagging* os átomos de hidrogênio oscilam para dentro e para fora do plano da molécula, simetricamente. No *twisting*, os átomos de hidrogênio oscilam para dentro e para fora do plano da molécula, assimetricamente.

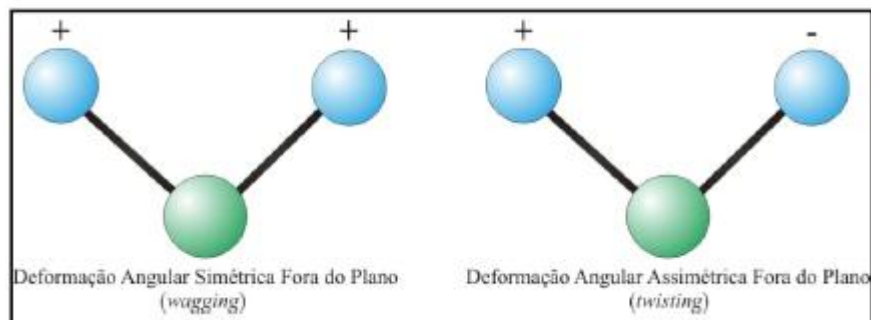


Figura 2.21 – Deformação de tipo *wagging* e *twisting* da molécula da água. Sinal de + indica que o átomo está entrando no plano e sinal de – saindo do plano.

Assim, mudar o comprimento ou ângulo de ligação de um átomo em uma molécula poliatômica implicará em uma variação do comprimento ou ângulo das ligações vizinhas. A molécula H_2O é uma molécula relativamente simples e já se verifica uma relativa complexidade dos modos vibracionais. Em moléculas poliatômicas é necessário considerar todos os movimentos das ligações combinados para conhecermos seus modos vibracionais. Uma vez conhecida a simetria de uma molécula com sua estrutura em equilíbrio, a teoria de grupos nos permite prever seus movimentos vibracionais.

Para calcular o número de formas independentes de vibração de uma molécula poliatômica temos que levar em consideração que:

- uma molécula de N átomos terá, ao todo, $3N$ graus de liberdade,
- dos $3N$ graus de liberdade, 3 são devidos à translações ao longo dos eixos x , y , z , e
- dos $3N-3$ graus de liberdade restantes para a rotação e para a vibração, 3 são rotacionais, correspondendo à rotações sobre os eixos x , y , z .

Uma molécula poliatômica não linear terá três graus de liberdade translacionais, três rotacionais, e $3N-6$ graus de liberdade para as formas independentes de vibração (isto é, $3N-6$ modos vibracionais). Em moléculas lineares, como HCl , CO_2 , C_2H_2 , etc. o número de graus de liberdade é $3N-5$, porque estas moléculas não apresentam rotação em torno do seu eixo.

O benzeno, que é composto por 6 átomos de carbono e 6 de hidrogênio, terá $3 \times 12 - 6 = 30$ modos de vibrações em duas direções principais: no plano e fora do plano da molécula. Na Tabela 2.1 listamos as energias e as intensidades das transições espectroscópicas de infravermelho (IR) e Raman, calculadas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme detalhado por Sajan e colab., [2.11], a simetria e a atribuição dos modos de vibração do benzeno.

Tabela 2.1 – Comprimento de onda calculado dos modos de vibração do benzeno.[2.11]

B3LYP/6-311G(d,p) $\nu_{\text{scaled}}(\text{cm}^{-1})$	B3LYP/6-311G(d,p) $\nu_{\text{scaled}}(\text{meV})$	Intensidade Calculada de IR	Intensidade Calculada de Raman	Simetria	Atribuições
3087	38,27	0,0	346	a_{1g}	ν (C–H) aromático
3078	38,16	34	0,0	e_{1u}	ν (C–H) aromático
3077	38,15	34	0,0	e_{1u}	ν (C–H) aromático
3062	37,96	0,0	123	e_{2g}	ν (C–H) aromático
3061	37,95	0,0	7	e_{2g}	ν (C–H) aromático
3052	37,84	0,0	0,0	b_{1u}	ν (C–H) aromático
1593	19,75	0,0	10	e_{2g}	ν (C–H) aromático
1592	19,74	0,0	10	e_{2g}	ν (C–H) aromático
1473	18,26	10	0,0	e_{1u}	ν (C–H) aromático
1472	18,25	10	0,0	e_{1u}	ν (C–H) aromático
1334	16,54	0,0	0,0	b_{2g}	ν (C–H) aromático
1304	16,17	0,0	0,0	b_{2u}	ν do anel (Kekulae)
1162	14,41	0,0	9	e_{2g}	β (C–H) no plano
1161	14,39	0,0	9	e_{2g}	β (C–H) no plano
1140	14,13	0,0	0,0	b_{2u}	β (C–H) no plano
1028	12,75	4	0,0	e_{1u}	β (C–H) no plano
1027	12,73	4	0,0	e_{1u}	β (C–H) no plano
981	12,16	0,0	50	b_{1u}	β do anel
980	12,15	0,0	0,0	a_{1g}	Respiração do anel
972	12,05	0,0	0,0	b_{2g}	β (C–H) fora do plano
932	11,56	0,0	0,0	e_{2u}	β (C–H) fora do plano
931	11,54	0,0	0,0	e_{2u}	β (C–H) fora do plano
832	10,32	0,0	6	e_{1g}	β (C–H) fora do plano
831	10,30	0,0	6	e_{1g}	β (C–H) fora do plano
690	8,56	100	0,0	b_{2g}	β (C–H) fora do plano
668	8,28	0,0	3	a_{2u}	β (C–H) fora do plano
597	7,40	0,0	3	e_{2g}	β (C–C–C) no plano
599	7,43	0,0	0,0	e_{2g}	β (C–C–C) no plano
400	4,96	0,0	0,0	e_{2u}	β (C–C–C) fora do plano
399	4,95	0,0	0,0	e_{2u}	β (C–C–C) fora do plano

ν = Estiramento; β = Dobramento angular

Na Figura 2.22 mostramos alguns dos modos normais de vibração do benzeno, com os valores da energia de vibração calculados.[2.11] As vibrações no plano da molécula podem ser tangenciais, ou seja, ao longo da tangente do hexágono ou radiais, ou seja, vibrações ao longo da normal do hexágono.

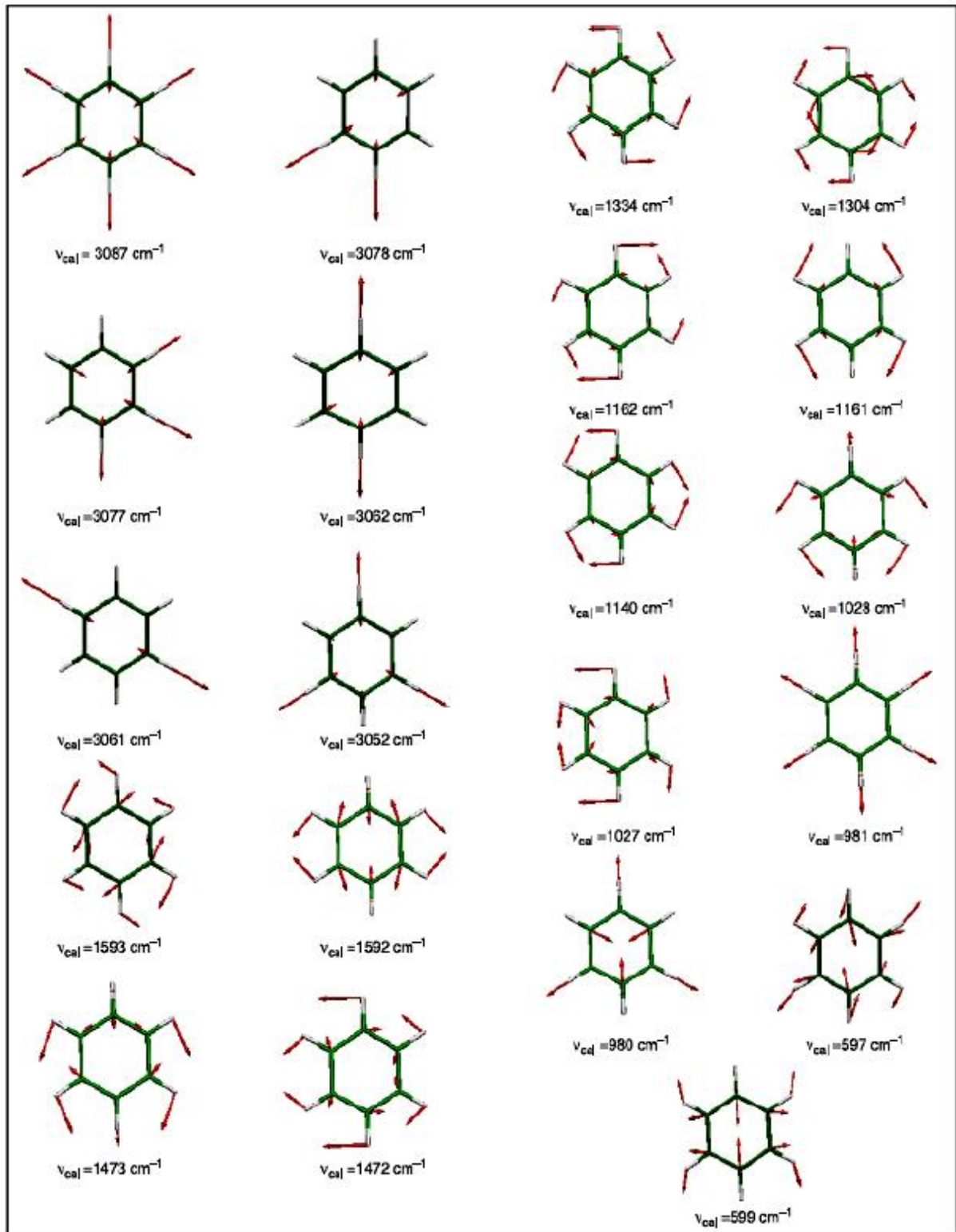


Figura 2.22 – Alguns exemplos de modos normais de vibração do benzeno.[2.11]

Os modos vibracionais do benzeno são importantes porque alguns deles estão presentes nos polímeros aromáticos. Por exemplo, no poli-parafenileno (PPP), no poli-parafenilenovinileno (PPV) e seus derivados como o poli[2,5-bis(2,8-etil-hexil)-1,4-

parafenileno vinileno] (BEH-PPV), o poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexiloxi)-parafenileno-vinileno] (MEH-PPV), o poli[2,5-bis(3',7'-dimetiloxiloxi)1,4-parafenileno-vinileno] (BDMO-PPV), entre outros.

2.2 CONCEITO DE POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Um polímero é uma macromolécula composta por muitas (de dezenas a milhares) unidades de repetição denominadas mero, ligados por ligação covalente. Na Figura 2.23 mostramos a unidade de repetição, meros, de alguns polímeros. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição. Podemos dividir os polímeros em três classes: plásticos, borrachas e fibras.

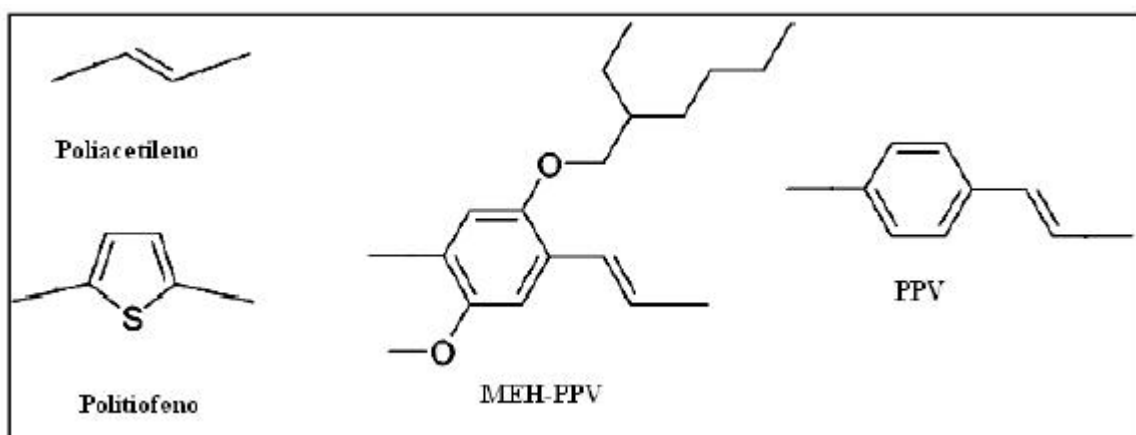


Figura 2.23 – Unidade de repetição (meros) de alguns polímeros.

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, ou seja, de sua massa molecular. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molecular, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula. Para polímeros, as diferenças ainda existem, mas são menores. Isso pode ser usado de forma vantajosa para produzir comercialmente vários tipos de polímeros para atender às necessidades particulares de uma dada aplicação ou técnica de processamento.

Trataremos a seguir de alguns conceitos sobre polímeros que merecem nossa atenção, como: os tipos, as configurações e as conformações das cadeias poliméricas.

2.2.1 Tipos de Cadeias Poliméricas

As cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas:

a) Cadeias lineares. Quando a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal é dita linear. Na Figura 2.24 mostramos o polietileno de alta densidade (HDPE), um exemplo de cadeia linear.[2.12]

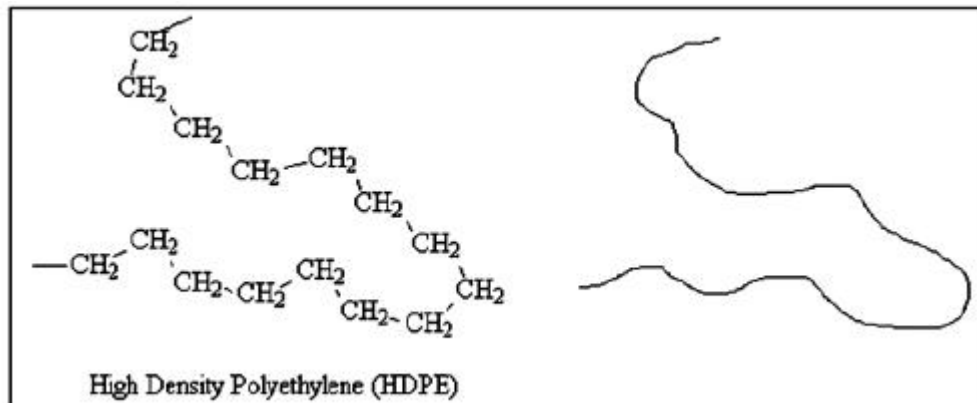


Figura 2.24 – Polietileno de alta densidade (HDPE), um exemplo de cadeia linear.[2.12]

b) Cadeias ramificadas. Quando a cadeia principal tem prolongamentos (que podem ser longos ou curtos), é denominada ramificada. Estes podem ser constituídos da mesma unidade de repetição presente na cadeia principal, comuns nos polietilenos de baixa densidade (LDPE), ou de meros diferentes que resultam da copolimerização. Na Figura 2.25 mostramos o LDPE, um exemplo de cadeia ramificada.

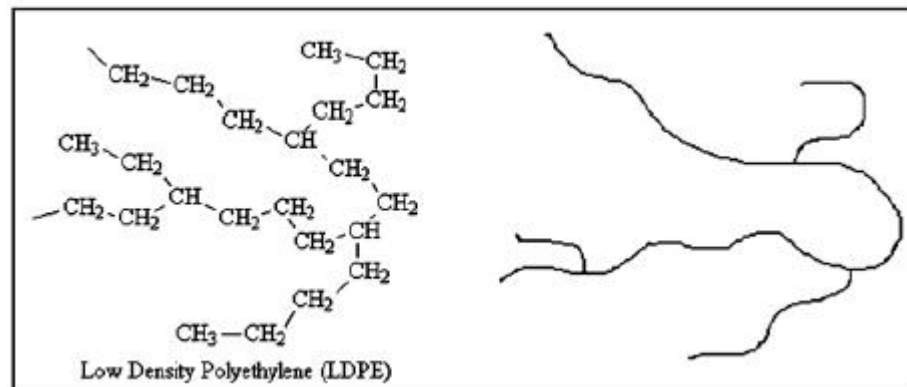


Figura 2.25 – Polietileno de baixa densidade (LDPE), um exemplo de cadeia ramificada.[2.12]

c) Cadeias com ligações cruzadas. As cadeias poliméricas estão unidas entre si através de segmentos de cadeia ligados através de forças primárias fortes. Em função da quantidade de ligações cruzadas médias por volume unitário, pode-se subdividir essa classificação em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas (ex.: borracha vulcanizada), ou polímeros com alta densidade de ligações cruzadas (ex.: termorrígido). [2.12] Essas ligações cruzadas unem uma cadeia a outras impedindo seu livre deslizamento. Na Figura 2.26 mostramos um exemplo de cadeias com ligações cruzadas.

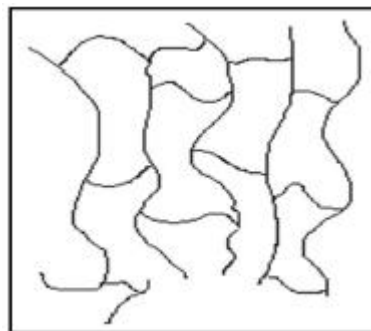


Figura 2.26 – Exemplo de cadeias com ligações cruzadas.[2.12]

A diferença estrutural básica entre o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o de alta densidade (HDPE) é que o primeiro possui uma cadeia ramificada, enquanto o último tem uma cadeia linear. A diferença no tipo de cadeia faz com que a densidade, a temperatura de fusão e a porcentagem de cristalinidade sejam maiores no HDPE (linear) que no LDPE (ramificado).

2.2.2 Conformação de cadeias poliméricas

A conformação descreve arranjos geométricos espaciais que a cadeia polimérica pode adquirir, que podem ser mudados por meio de simples rotações das ligações simples C-C, sendo, portanto reversíveis. Essa rotação é livre, mas deve respeitar a geometria tetraédrica do carbono, mantendo-se o ângulo de ligação e a distância de ligação entre os átomos fixos. Na Figura 2.27, quatro átomos de carbono são ligados por ligações covalentes simples. Tomando-se os três primeiros (C1, C2 e C3), podemos dizer que:

- i*) a distância entre eles é constante (e igual a 1,54 Å),
- ii*) o ângulo de ligação formado entre eles é fixo (e igual a 109°28') e
- iii*) os três definem um plano, que por simplicidade, se assume ser o do papel.

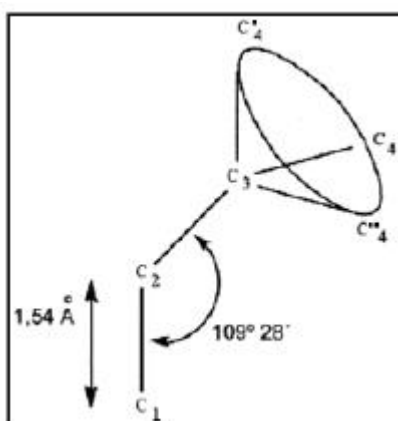


Figura 2.27 – Cone definindo o posicionamento do quarto átomo de uma seqüência de quatro átomos de carbono ligados por ligação covalente simples.[2.12]

Ao se ligar nessa pequena cadeia um quarto átomo de carbono, da mesma forma como anteriormente, ou seja, por uma ligação covalente simples, este se posicionará cumprindo as duas regras acima (distância e ângulos fixos). Sua posição será o lugar geométrico que satisfaz as imposições anteriores, ou seja, um cone no espaço, como mostra a figura. Existem várias possibilidades para ocorrer a ligação neste cone. São elas: as posições no plano do papel (C'4 e C''4); e todas as outras acima ou abaixo deste mesmo plano. Definindo-se uma dada posição aleatoriamente neste cone (C4) e ligando um quinto átomo de carbono, o mesmo efeito é esperado.[2.12]

A maneira como uma cadeia polimérica vai se empacotar depende de suas características particulares (estrutura química) e do meio em que ela está inserida. De uma forma geral, pode-se identificar três tipos de conformações:

a) Enrodilhada ou em novelo. Considerando-se a condição de uma cadeia polimérica com total mobilidade, esta tende a se enrolar em um novelo por razões termodinâmicas. Esta conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade. Normalmente, todos os polímeros em solução ou no estado fundido apresentam esse tipo de conformação.[2.12] Um exemplo deste arranjo pode ser visto na Figura 2.28.

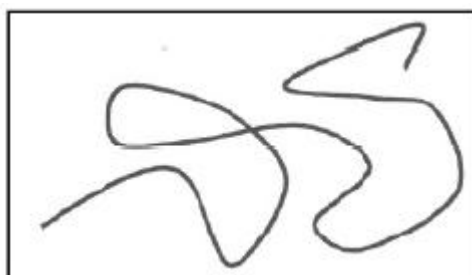


Figura 2.28 – Conformação aleatória ou em novelo de uma cadeia polimérica amorfa.[2.12]

b) Zig-zag planar. No estado sólido, cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, conformando-se em um tipo zig-zag. Os átomos de carbono da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único, mantendo os ângulos e distâncias de ligação constantes e características para cada tipo de ligação. Exemplos de polímeros que apresentam esse tipo de conformação são os Poliacetilenos, Nylons, poli(etileno tereftalato), considerando-se principalmente suas seqüências etilênicas e aromáticas.[2.12] A Figura 2.29 mostra esse tipo de arranjo espacial para uma seqüência etilênica.[2.12]

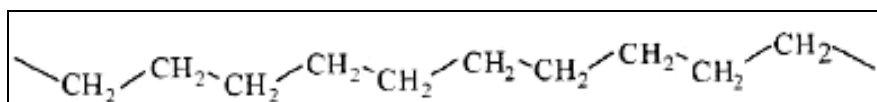


Figura 2.29 – Conformação zig-zag planar de uma seqüência etilênica.[2.12]

c) Hélice, helicoidal ou espiral. Também no estado sólido, a presença de grupos laterais na cadeia polimérica tende a distorcer de forma gradativa a conformação zig-zag planar por efeito estérico. Se a sua disposição for táctica, ou seja, com grupos laterais com uma

regularidade espacial isotáctica² ou sindiotáctica³, tem-se a formação de uma espiral ou hélice. O diâmetro e o passo da hélice dependem principalmente da tacticidade, volume e forma do grupo lateral. A Figura 2.30 mostra a conformação helicoidal de alguns polímeros vinílicos isotáticos.

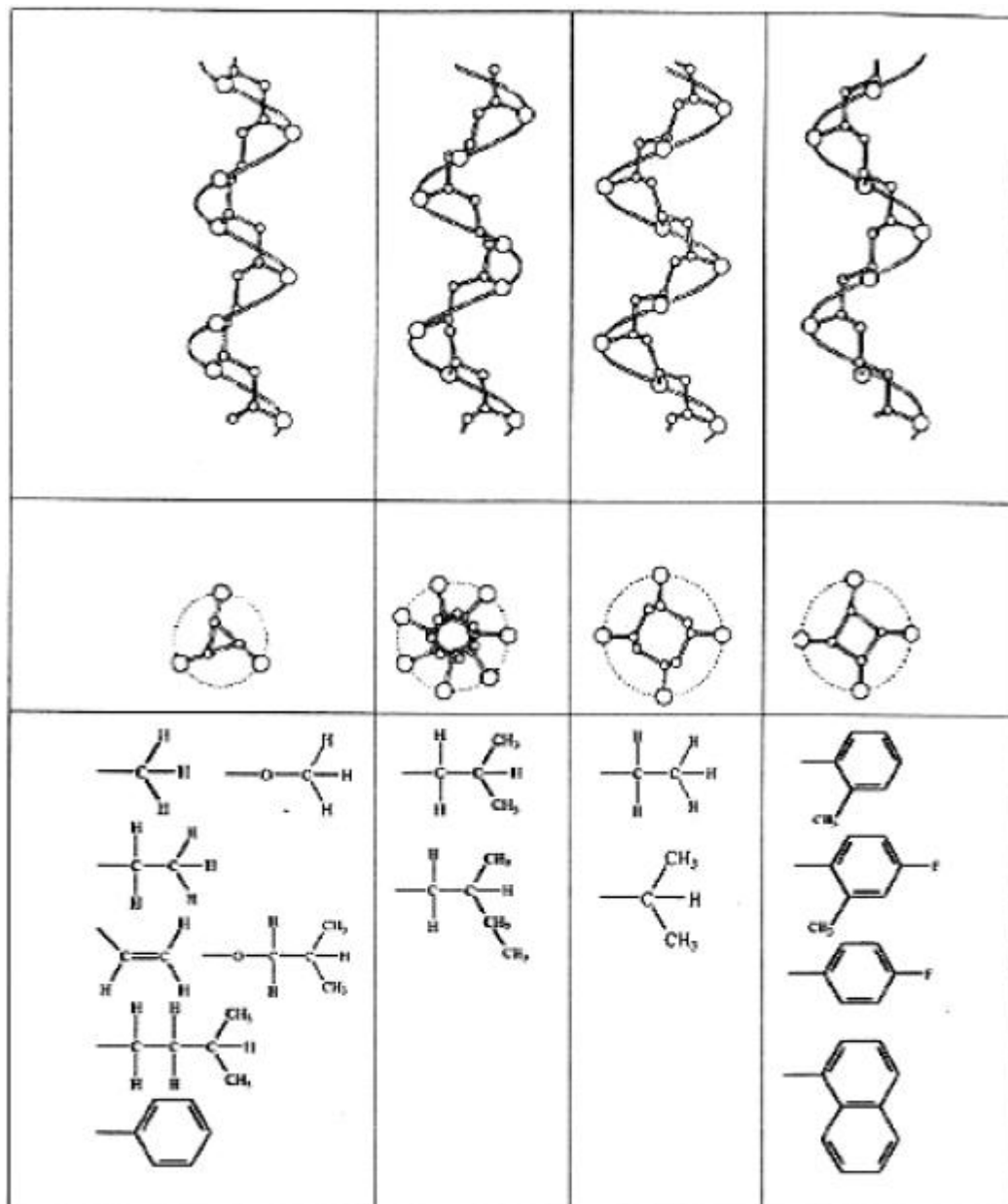


Figura 2.30 – Conformação helicoidal de alguns polímeros vinílicos isotáticos.[2.12]

² Isotáctica: todos os grupos laterais estão dispostos do mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia.

³ Sindiotáctica: os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada, ora para cima ora para baixo, com relação ao plano da cadeia principal.

2.3 SÍNTESE DE POLÍMEROS

Polimerização é a reação ou conjunto de reações na qual moléculas simples reagem entre si, formando uma macromolécula de alta massa molecular. Durante esse processo, algumas variáveis são mais ou menos importantes, influenciando a qualidade do polímero formado. Assim, a temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador da reação e a agitação são considerados variáveis primárias e a presença, e tipo do inibidor e retardador da reação, catalisador, controlador de massa molecular, quantidade de reagentes e demais agentes específicos são considerados variáveis secundárias.

Para fins didáticos é comum a distinção de dois tipos básicos de polimerização: a polimerização em cadeias (adição) e a polimerização em etapas (condensação).[2.13]

Na polimerização por adição, o monômero apresenta uma ligação dupla que será quebrada com a adição de outras unidades monoméricas que também têm sua dupla ligação rompida durante a polimerização, permitindo assim a continuidade do processo. A quebra da ligação dupla para iniciar a polimerização pode ocorrer por diversos mecanismos (radicalar, aniônico, catiônico) e em diversos meios (*bulk*, suspensão, emulsão, etc.). Os mecanismos, os meios e os tipos de monômero definem as características do polímero formado. O polietileno e o poliestireno são exemplos de polimerização por adição.[2.13]

Na polimerização por condensação, os monômeros são bifuncionais. As reações eliminam as moléculas pequenas. Neste tipo de polimerização estão os vários poliésteres, as poliamidas, entre outros.[2.13]

Os dois tipos de polimerização podem ser ilustrados através de produtos tecnológicos bem conhecidos, o adesivo a base de éster de cianoacrilato (polimerização por adição) e o selante a base de silicona (polimerização por condensação). Estes produtos podem ser encontrados sob diversos nomes comerciais, por exemplo, superbonder e flexite, respectivamente. A polimerização de ambos os produtos ocorre durante a aplicação.[2.13]

2.3.1 Polimerização em Cadeia (Adição)

A polimerização em cadeia, conhecida também por polimerização por adição, requer um iniciador para começar a reação. A maior família de polímeros, polímeros

vinil, é produzida por esta polimerização. Um bom exemplo, mostrado na Figura 2.31, é a polimerização de radical livre do estireno, que é iniciada por um radical livre R que reage com o estireno. O composto formado ainda terá um radical livre que pode reagir novamente.[2.13]

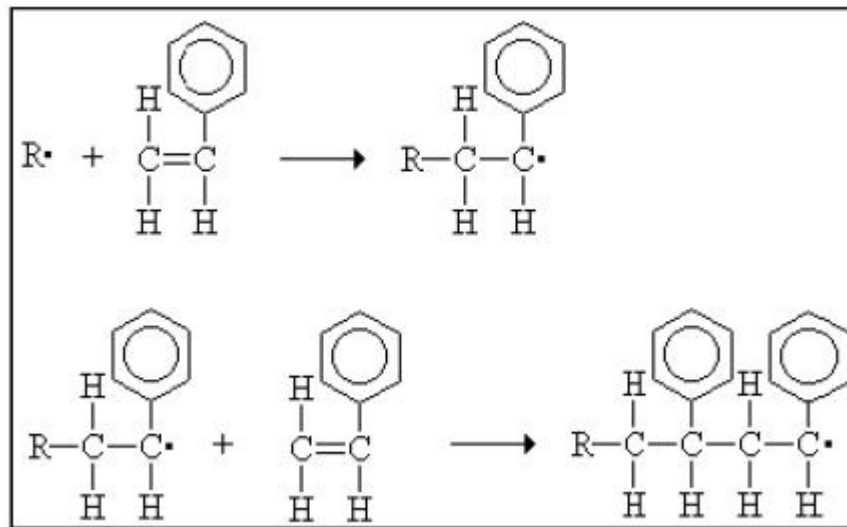


Figura 2.31 – Polimerização de radical livre do estireno.[2.13]

Esta reação eventualmente leva à formação do poliestireno. O poliestireno preparado por polimerização via radical livre é mostrado na Figura 2.32.

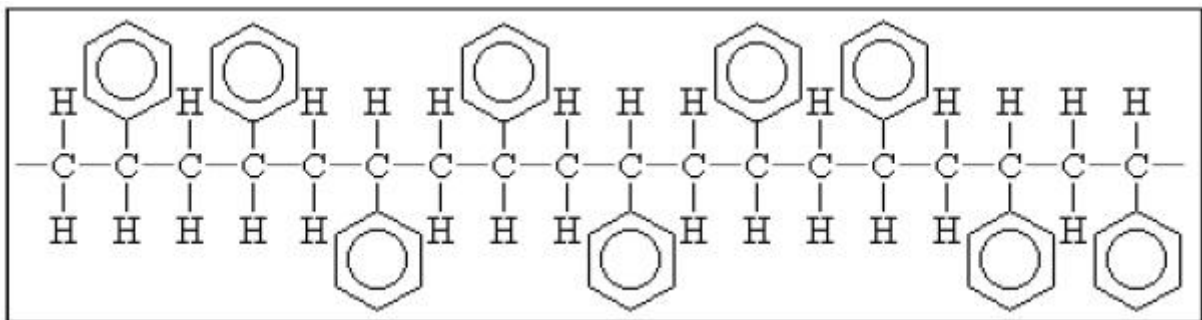
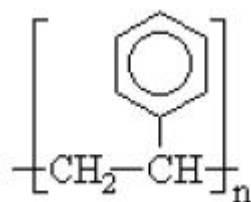


Figura 2.32 – Poliestireno preparado por polimerização via radical livre.[2.13]

O poliestireno pode ser representado pela notação estenográfica como



Um exemplo de monômero vinil é o estireno. Outros exemplos de monômero vinil importantes são listados na Tabela 2.2. Alguns destes polímeros são sintetizados utilizando iniciadores diferentes de radicais livres – carboânions e carbocátions, por exemplo.

Tabela 2.2 – Monômeros vinis importantes.[2.13]

Monômero	Polímero
Etileno $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Polietileno $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Propileno $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Polipropileno $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \right]_n$
Vinil cloride $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Poli(vinil cloride) (PVC) $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \right]_n$
Vinileno cloride $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Poli(vinileno cloride) (Saran) $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Metilmetacrilato $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	Poli(metilmetacrilato) (PMMA) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Produzido por hidrólise do poli(vinil acetato)	Poli(vinil álcool) (PVA) $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \right]_n$

2.3.2 Polimerização em etapas

Na polimerização em etapas, também conhecida como condensação, a cadeia polimérica cresce pela reação que ocorre entre duas espécies moleculares. Na Figura 2.33 mostramos um exemplo da polimerização envolvendo ácido tereftálico e etilenoglicol. A polimerização inicia com uma molécula diácida reagindo com uma molécula diálcool para eliminar uma molécula de água e formar um éster. O éster unitário tem um álcool em um extremo e um ácido no outro, que ficam disponíveis para reações adicionais.[2.13]

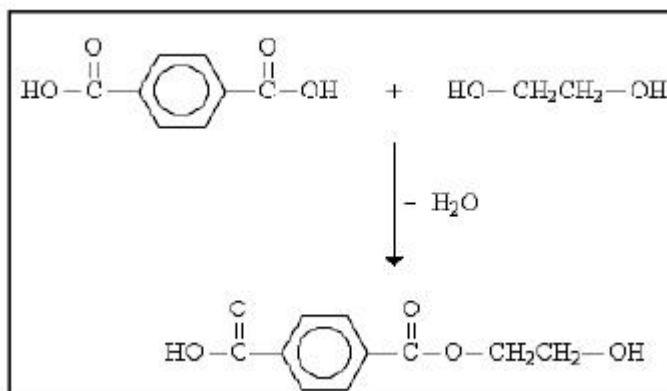


Figura 2.33 – Polimerização envolvendo ácido tereftálico e etilenoglicol.[2.13]

O resultado é o polímero chamado poli(etileno tereftalato) ou mais comumente PET. Na Figura 2.34 é mostrada uma porção deste polímero (PET).[2.13]

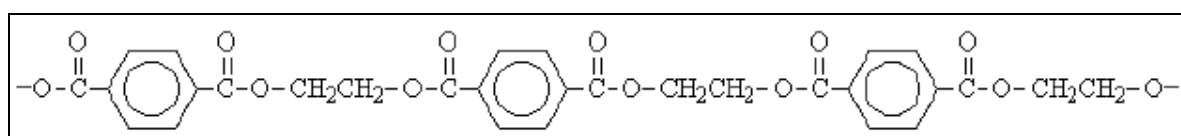
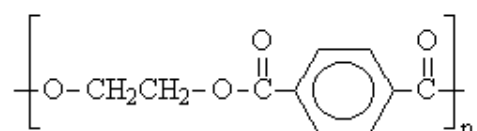


Figura 2.34 – Poli(etileno tereftalato) ou PET.[2.13]

O PET é o plástico das garrafas de refrigerante. O polímero PET pode ser representado pela notação estenográfica como



Poliésteres são obtidos por polimerização de condensação e contém menos átomos dentro do monômero por causa da formação de subprodutos, como H_2O e NH_3 durante a reação de polimerização. Muitas fibras sintéticas são obtidas por polimerização de condensação. Alguns exemplos são listados na Tabela 2.3, onde R e R' representam grupos orgânicos.

Tabela 2.3 – Algumas fibras sintéticas obtidas pela polimerização de condensação.[2.13]

Monômeros		Polímeros	
$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Poliéster	$\left[\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]_n$
$\text{NH}_2-\text{R}-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	Poliamida (nylon)	$\left[\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH} \right]_n$
$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$	$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}'-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	Poliuretano	$\left[\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}' \right]_n$
$\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$	$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Policarbonato	$\left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$

2.4 ESTRUTURA ELETRÔNICA E MODELAGEM DE POLÍMEROS CONJUGADOS

2.4.1 Estrutura eletrônica de polímeros conjugados

Os materiais poliméricos que apresentam propriedades eletrônicas de nosso interesse são aqueles que possuem estrutura conjugada, isto é, alternância de ligações simples e duplas. Na Figura 2.35 apresentamos os nomes, as fórmulas estruturais e as energias de *gap* de alguns polímeros conjugados encontrados na literatura.[2.14] Também mostramos a estrutura química simplificada da polianilina que, apesar de ter sua conjugação interrompida pela presença de nitrogênios amina, também se comporta como um sistema conjugado.

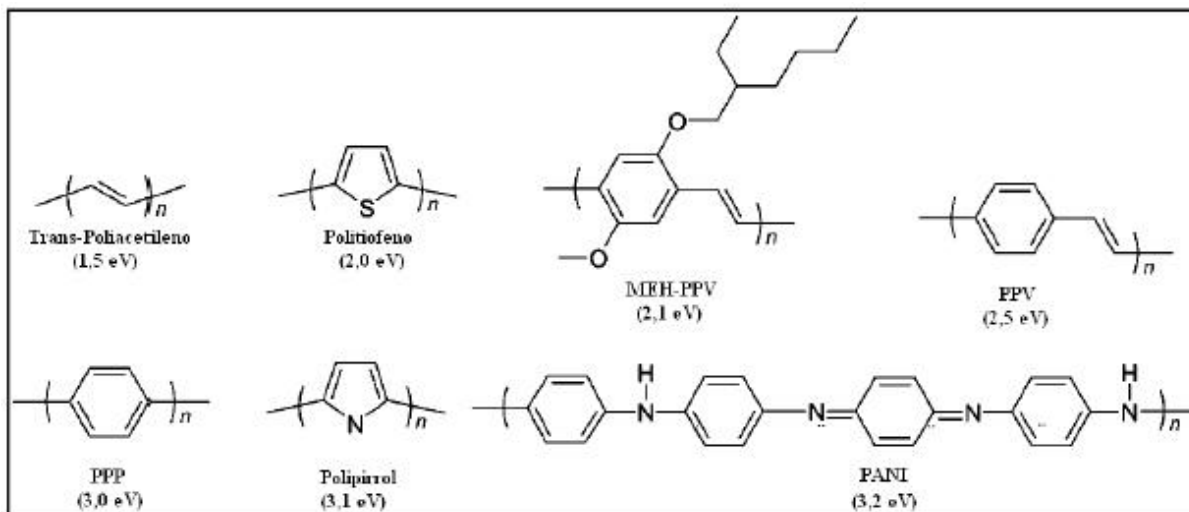


Figura 2.35 – Nomes, fórmulas estruturais e energia de *gap* de alguns polímeros conjugados encontrados na literatura.[2.14]

A estrutura eletrônica desses polímeros pode ser convenientemente descrita em termos da sobreposição de orbitais p_z provenientes da hibridação sp^2+p_z dos seus átomos de carbono.[2.14] Nesse caso, ligações σ (formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2) unem os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, enquanto ligações π (formadas pela sobreposição dos orbitais p_z) dão origem a orbitais ocupados π e vazios π^* , que se abrem, obedecendo à instabilidade de *Peierls*.[2.14-2.17] Esta instabilidade faz com que os orbitais moleculares tenham características análogas às das bandas de condução e de valência encontradas nos semicondutores inorgânicos. A diferença de energia entre o orbital de mais alta energia ocupada (HOMO) e o orbital de mais baixa energia desocupado (LUMO) caracteriza um *gap* (ou *gap* π - π^*) que varia de 1,5 a 3,2 eV, fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes. Os valores dos *gaps* de alguns polímeros conjugados [2.14] são indicados na Figura 2.35.

Dentre os polímeros conjugados, o *trans*-poliacetileno (*t*-PA) é o material que apresenta a estrutura química mais simples, possuindo o estado fundamental degenerado, que é uma propriedade específica desta estrutura, como mostrado na Figura 2.36.[2.18]

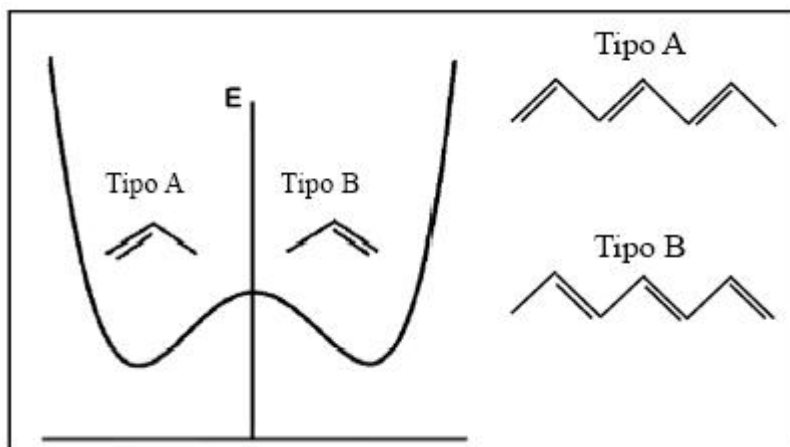


Figura 2.36 – Estruturas do *t*-PA no estado fundamental degenerado. As duas estruturas tipo A e tipo B tem mesma energia.[2.18]

Supondo inicialmente que as ligações duplas e simples entre os carbonos são iguais, ou seja, de mesmo comprimento, a célula unitária do *t*-PA seria composta por um único grupo (-CH-). Em função disso, cada átomo de carbono contribuiria com somente um elétron para a formação da banda π pela sobreposição dos orbitais p_z . Assim, a banda π formada seria semi-preenchida e o polímero se comportaria como um metal com os elétrons de valência podendo se mover livremente, como mostramos na Figura 2.37(a).[2.19] Isto, no entanto, não ocorre porque, durante a polimerização, ocorre uma quebra de simetria espontânea de sistemas 1D para diminuir a energia deste sistema, chamada dimerização. Ela faz com que a célula unitária do *t*-PA passe a ser composta por dois átomos de carbono correspondendo a unidades (-CH=CH-). Conseqüentemente, a banda π é subdividida em: ligante (banda π) completamente preenchida e a antiligante (banda π^*) totalmente desocupada. Em função disso, surge um *gap* de energia entre as bandas fazendo com que o polímero se comporte como um semicondutor. Na Figura 2.37(b) mostramos a estrutura do *t*-PA dimerizado e sua estrutura de bandas.[2.19]

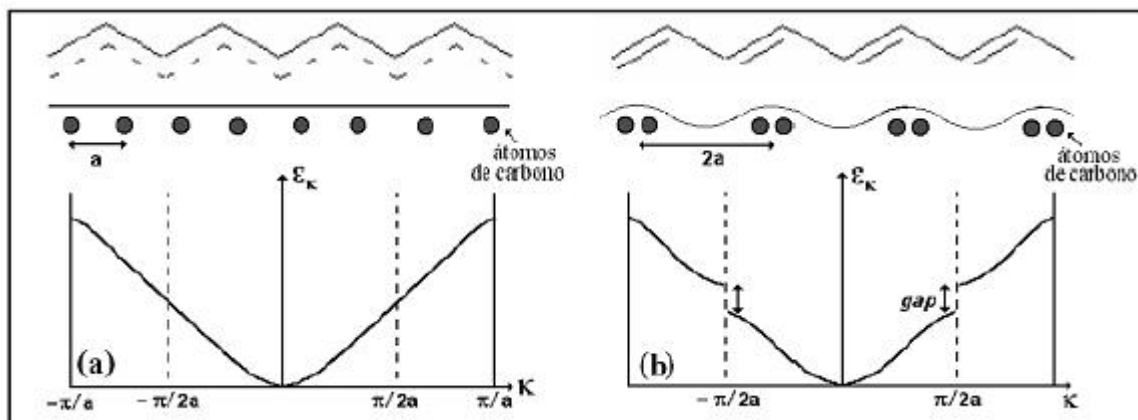


Figura 2.37 – a) Estrutura de ressonância do *t*-PA e sua estrutura de bandas. b) Estrutura do *t*-PA dimerizado e sua estrutura de bandas. Adaptada da tese de doutorado de R. F. Bianchi.[2.19]

O sóliton é um tipo de quase-partícula que tem um elétron desemparelhado, mas é eletricamente neutro e tem mobilidade isoenergética ao longo da cadeia conjugada do *t*-PA, pois ambos os lados do radical possuem a mesma energia. O sóliton faz surgir um estado no meio do *gap*, que pode ser de três tipos: positivo, caso em que o estado está vazio; neutro, caso em que o estado está ocupado por um elétron; ou negativo, caso em que o estado está ocupado por dois elétrons.[2.18] Na Figura 2.38 mostramos a representação esquemática dos três tipos de sólitons do *t*-PA e suas estruturas de banda. O sóliton positivo surge após o sóliton neutro sofrer uma oxidação (perda de elétron) e o sóliton negativo origina-se após o sóliton neutro sofrer uma redução (ganhar elétron).

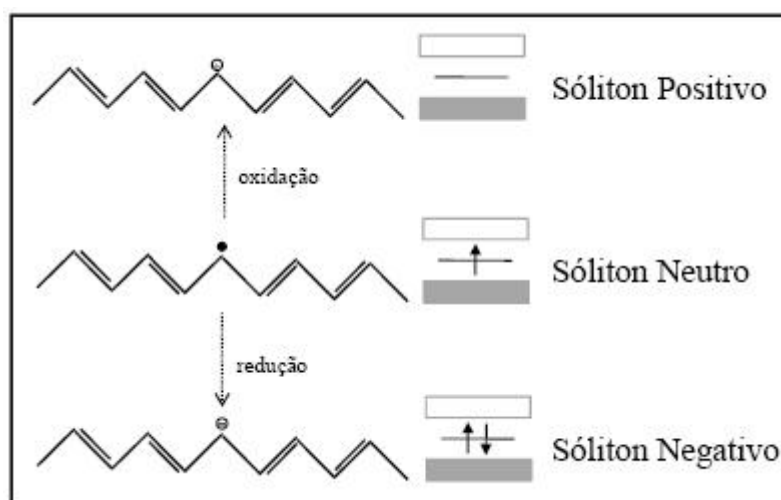


Figura 2.38 – Estrutura química e de bandas do *t*-PA nas suas três formas de sólitons.

Na Figura 2.39 mostramos as formas aromática e quinômica do politiofeno.[2.18] Os polímeros heterocíclicos, que contêm um elemento diferente do carbono no anel, como o polipirrol e o politiofeno e os poli-aromáticos como a polianilina, não possuem estado fundamental degenerado. Por isso o mecanismo de condução não pode ser explicado por sólitons.

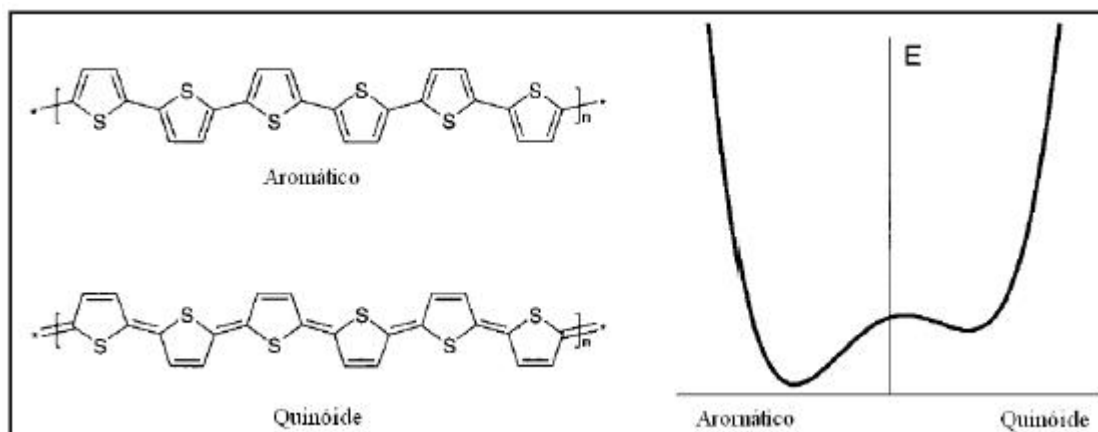


Figura 2.39 – Formas aromática e quinóide do politiofeno.[2.18]

Para explicar o mecanismo de condução destes polímeros conjugados utiliza-se alguns conceitos físicos que envolvem a formação de outros tipos de quase-partículas como os pólarons, bipólarons e éxcitons.

Uma molécula em seu estado excitado é chamada radical íon (ou pólaron). Se a molécula sofrer uma oxidação (perda de elétrons) ela será denominada radical cátion (ou pólaron buraco) e se sofrer uma redução (adição de elétrons) será denominada radical anion (ou pólaron elétron). Os pólarons são quase-partículas carregadas de *spin* igual a $\frac{1}{2}$ que induzem uma deformação da rede. Estas quase-partículas dão origem a novos estados dentro do *gap* que são observáveis via transição óptica com energias bem definidas.[2.19] Na Figura 2.40 mostramos o diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco.

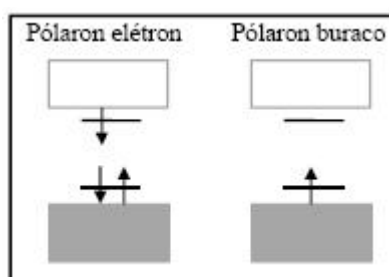


Figura 2.40 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco.

Um segundo elétron pode ser retirado da cadeia polimérica levando (i) ao surgimento de mais um pólaron, ou do pólaron já existente levando ao surgimento de um bipólaron (ii). O bipólaron pode ser definido como um par de cargas similares, dicátions, com *spin* igual a zero, associado a uma forte distorção da cadeia.[2.20] A formação do bipólaron é favorecida comparada à formação de dois pólarons, situação (i), uma vez que o ganho de energia decorrente de duas cargas interagindo com a cadeia é maior do que a repulsão coulombiana entre duas cargas de mesmo sinal confinadas no mesmo local.[2.20] Na Figura 2.41 mostramos o diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação (i) com dois pólarons e da (ii) com um bipólaron.

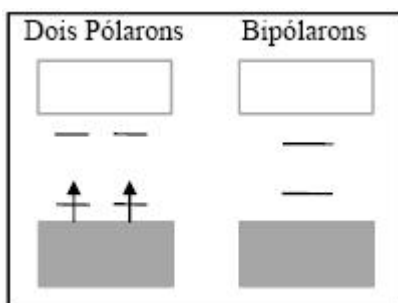


Figura 2.41 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas da situação (i) dois pólarons e da (ii) bipólaron.

Após excitação, por exemplo, pela absorção de um fóton pela molécula, um elétron da HOMO é promovido para a LUMO, deixando uma vacância (buraco) na HOMO. Forças de interação coulombiana fazem com que o elétron e o buraco se liguem formando um éxciton. O éxciton é uma quase-partícula eletricamente neutra e também pode resultar da interação coulombiana de um pólaron-elétron com um pólaron-buraco. Após a formação do éxciton ocorre um processo de desequilíbrio na molécula. Na Figura 2.42 mostramos a relaxação estrutural geométrica e a redistribuição da densidade eletrônica em um segmento excitado de fenileno-vinileno. A excitação faz com que ocorra uma relaxação estrutural na geometria da molécula e uma redistribuição da sua densidade eletrônica. Após a excitação o fenileno-vinileno aromático ligante passa a ser antiligante quinóide, com uma ligação dupla a menos no anel aromático.

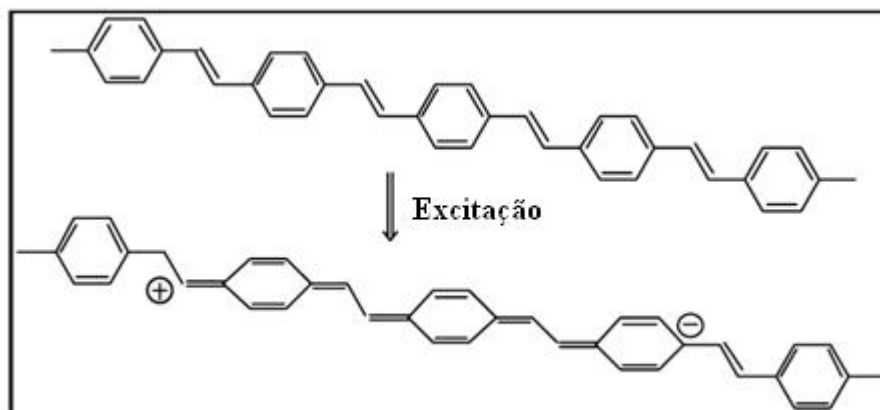


Figura 2.42 – Transição de um sistema ligante π fenileno-vinileno para um antiligante π^* após uma excitação óptica ou elétrica.[2.21]

O diâmetro do éxciton é de aproximadamente três unidades repetitivas (meros) com caráter unidimensional. Isto faz os éxcitons nos orgânicos serem caracterizados como éxcitons de Frenkel, enquanto nos semicondutores inorgânicos eles são tipicamente mais deslocalizados (abrangendo dezenas de parâmetros de rede), ditos éxcitons de Mott-Wannier. Devido à atração mútua de elétrons e buracos no éxciton e à relaxação estrutural da molécula, a diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental é menor do que a diferença entre o potencial de ionização I_p ⁴ e a afinidade eletrônica E_a ⁵ (que, por sua vez, é menor que a diferença entre HOMO e LUMO). Esta diferença de energia é conhecida como energia de ligação excitônica E_b . A energia de ligação excitônica E_b é maior para éxcitons de Frenkel do que para os de Mott-Wannier. Tipicamente a energia de ligação nos éxcitons orgânicos (Frenkel) está entre 0,2 e 0,5 eV.

O termo *gap*, tão bem definido para os semicondutores inorgânicos, quando aplicado a semicondutores orgânicos pode ter três diferentes definições gerando ambigüidade. O *gap* pode significar tanto a diferença de energia entre a HOMO e a LUMO, ou a diferença entre o potencial ionização e a afinidade eletrônica ($I_p - E_a$), ou ainda, a diferença entre o potencial ionização e a afinidade eletrônica menos a energia de ligação do éxciton ($I_p - E_a - E_b$).[2.21] Na Figura 2.43 mostramos as diferentes maneiras de representar o *gap* em um semicondutor orgânico.

⁴ I_p seria a energia necessária para retirar um elétron da HOMO para o vácuo, mas devido ao forte acoplamento dos portadores de carga com os modos vibracionais, esta energia é um pouco menor.

⁵ E_a seria a energia necessária para adicionar um elétron do vácuo na LUMO, mas devido ao forte acoplamento dos portadores de carga com os modos vibracionais, esta energia é um pouco maior.

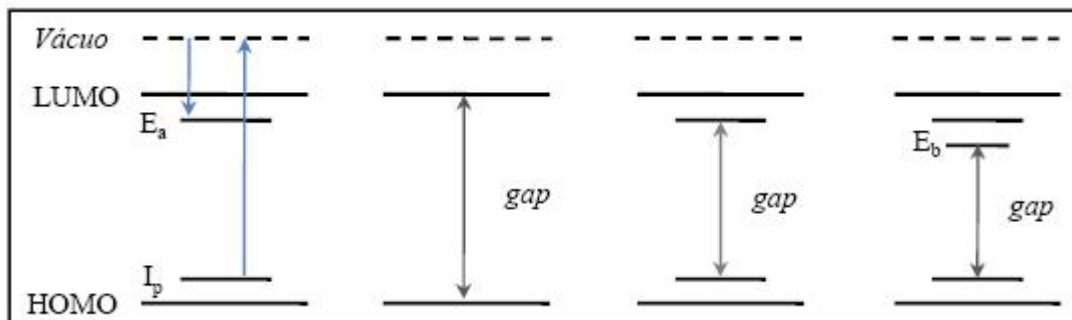


Figura 2.43 – Diferentes maneiras de representar o *gap* em um semicondutor orgânico.

Na Figura 2.44 mostramos uma representação esquemática do estado fundamental eletrônico, pólaron elétron, do pólaron buraco e éxcitons em semicondutores orgânicos.

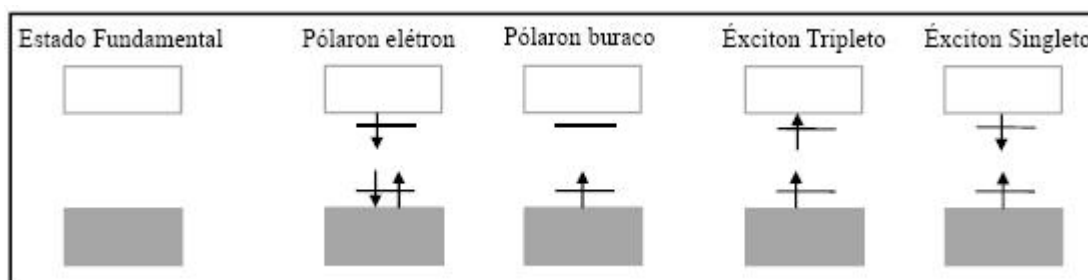


Figura 2.44 – Diagrama de níveis para excitações em semicondutores orgânicos.[2.19]

Os diferentes tipos de éxcitons, singlete e tripleto são mostrados na Figura 2.44, resultam do fato de que elétrons e buracos possuem *spin*. A quase-partícula éxciton tem uma função de onda global que contém uma parte espacial e uma parte de *spin*, e a parte de *spin* da função de onda resulta da combinação dos *spins* do elétron e do buraco. Existem três maneiras em que o spin do buraco e do elétron podem combinar de forma que a parte do spin da função de onda global seja simétrica sob troca de partícula, e tenha spin total $S = 1$. Éxcitons com esta propriedade são chamados tripletos. A combinação em que a parte do spin da função de onda é assimétrica sob troca de partículas e tem spin total $S = 0$ é chamada de éxciton singlete. As propriedades dos éxcitons estão resumidas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Possíveis combinações de spins (estado de spin) dos pares elétron/buraco (éxcitons), a resultante spin total, componente z do spin, e propriedade de simetria sob troca de partícula. Éxcitons com spin simétrico sob troca de partículas são tripletos e com spin antissimétrico são singletos.[2.21]

Estado de spin	S	S_z	Simétrico (+) Antissimétrico (-)
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1	+
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1	+
$1/\sqrt{2}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0	+
$1/\sqrt{2}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0	-

Os éxcitons singletos são os grandes responsáveis pelas propriedades luminescentes dos polímeros conjugados.

A promoção de elétrons do estado fundamental (HOMO) para o excitado (LUMO) pode ocorrer através excitação por injeção de cargas ou luz.[2.22,2.23] A excitação do material com um feixe de luz de energia bem definida leva ao fenômeno denominado por fotoluminescência (*photoluminescence* – PL). A fotoluminescência ocorre através da fotoexcitação de elétrons do orbital HOMO para o orbital LUMO, que se ligam devido à interação coulombiana, formando um éxciton singlete, e decaem emitindo um fóton.[2.30] Na excitação por luz, apenas éxcitons singletos são formados e todos são capazes de fluorescerem. A excitação do material com injeção de cargas leva a outro fenômeno denominado eletroluminescência (*electroluminescence* – EL).[2.22-2.24] Nesse caso, o polímero (meio ativo) é intercalado entre dois eletrodos metálicos diferentes que sob a aplicação de um campo elétrico injetam elétrons no orbital LUMO ou buracos no orbital HOMO, gerando pólarons elétron e pólarons buraco, que podem migrar sob a influência do campo e se ligam devido à interação coulombiana formando éxcitons singletos, que geram fluorescência, e éxcitons tripletos, que geram fosforescência. Na eletroluminescência apenas 1 em cada 4 éxciton formados são singletos, portanto apenas 25% dos éxcitons são capazes de fluorescerem.

2.4.2 Modelagem de polímeros conjugados

Os filmes poliméricos podem ser modelados por uma distribuição estatística de cadeias poliméricas com diferentes comprimentos de conjugação (n). O comprimento de conjugação (n) é definido como o número de repetições de meros de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula. Cada cadeia polimérica possui um comprimento de conjugação (n) diferente. A cadeia polimérica é composta por segmentos conjugados separados por segmentos não conjugados ou por defeitos. Mostramos na Figura 2.45 o modelo físico proposto para representar uma cadeia polimérica.

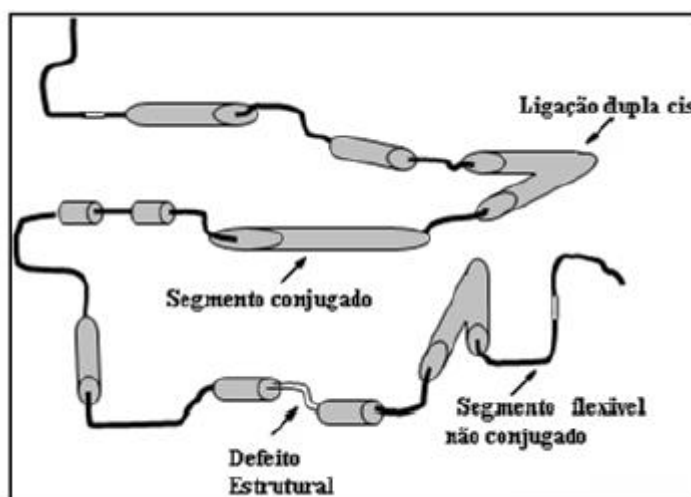


Figura 2.45 – Ilustração do modelo físico proposto para representar uma cadeia polimérica Adaptada da Figura 2.2 da tese de doutorado de A. Marletta.[2.25]

Na Figura 2.46 apresentamos uma cadeia polimérica arbitrária com seus vários segmentos conjugados e a estrutura energética de poços quânticos equivalentes. Cada segmento conjugado da cadeia é equivalente a um poço quântico unidimensional. Dependendo da extensão destes segmentos, temos poços quânticos de espessuras diferentes o que influi na diferença de energia entre os estados HOMO e LUMO e, portanto, no *gap* de cada segmento. Os portadores de carga ficam confinados nos diferentes poços quânticos, cada qual com sua estrutura característica de níveis de energia discretos. A estrutura eletrônica é, portanto modulada ao longo da cadeia resultando em espectros de absorção e luminescência bastante largos.

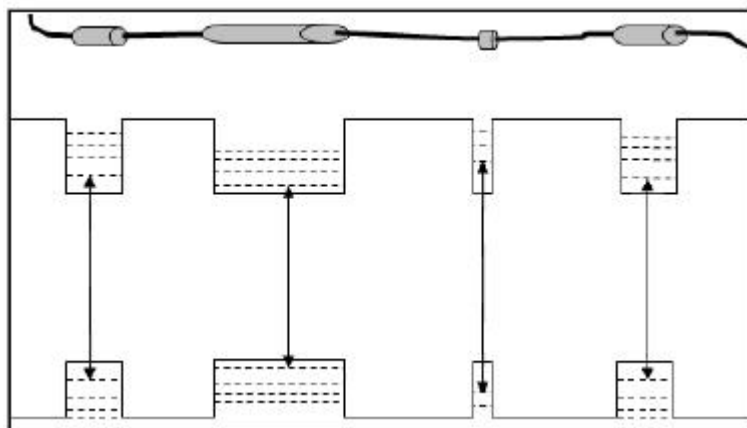


Figura 2.46 – Ilustração do modelo físico utilizado para entendimento qualitativo dos níveis de energia de uma cadeia polimérica conjugada. Os estados dos segmentos conjugados são não localizados e dependentes de n , enquanto os estados dos segmentos não conjugados são localizados e independentes de n . Adaptada da Figura 2.4 da tese de doutorado de A. Marletta.[2.25]

A conjugação pode ser quebrada por defeitos estruturais, torções e presença de segmentos não conjugados. Os tipos de defeitos mais comuns são: o defeito *cis* (torção da cadeia), o defeito *sat* (saturação da ligação dupla por dois grupos sp^3) e a oxidação (defeito carbonil). A estrutura química destes três tipos de defeitos de conjugação é mostrada na Figura 2.47.[2.26]

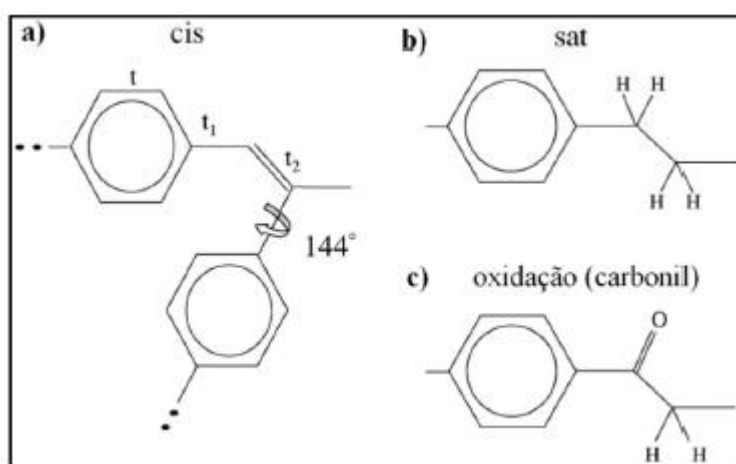


Figura 2.47 – Estrutura química de três tipos de defeitos de conjugação. Existe uma rotação de 144° para fora do plano no defeito *cis*. As ligações C-H mostradas nos defeitos carbonil e *sat* são orbitais sp^3 saindo do plano. Adaptada da Figura 1 de Chen e colab..[2.26]

O defeito *cis* está associado a uma troca entre o átomo de hidrogênio e o anel fenil conectado a uma ligação dupla vinil. A ligação simples torce e reduz seu

comprimento por um fator de $\cos(144^\circ)$. Nos defeitos carbonil e *sat* a conjugação normal $2p_z$ é quebrada pela saturação sp^3 de um (carbonil) ou dois (*sat*) átomos de carbono do esqueleto. Os defeitos *cis* são os que supostamente dominam a quebra de conjugação, pois os defeitos de saturação e carbonil podem ser eliminados na síntese do polímero.[2.26]

2.4.3 Fotofísica dos Polímeros Conjugados

A fotofísica de materiais orgânicos é determinada por todos os processos envolvidos na relaxação energética de um estado molecular excitado através da absorção de fótons, sejam estes processos radiativos ou não radiativos.

A absorção de um fóton por uma molécula, levando um elétron a um estado eletrônico mais elevado é, em geral, acompanhada de uma transição de estado vibracional. Devido à grande diferença entre as massas dos núcleos e elétrons, os núcleos são considerados estáticos na escala de tempo das transições eletrônicas (princípio de Franck-Condon) e então teremos transições verticais. Com o elétron em um nível eletrônico mais energético, os núcleos irão reagir a esta nova configuração evoluindo para um estado vibracional diferente.

Na Figura 2.48 mostramos a energia potencial, o estado fundamental e o primeiro estado excitado de uma ligação química em um diagrama de configuração, com coordenadas Q que representam a distância inter-atômica média dos elementos da molécula. Os níveis vibracionais são quantizados, com um intervalo de energia típico de $\sim 0,1$ eV (~ 1100 K ou $\sim 806,58$ cm^{-1}), o que leva, mesmo à temperatura ambiente, a que as ligações estejam no nível vibrônico fundamental. Os processos 2-3 e 4-1 (em linhas tracejadas) são devidos à interação do elétron com os possíveis modos vibracionais do sistema. As superfícies de energia são deslocadas espacialmente e este deslocamento define a intensidade do acoplamento entre os estados eletrônicos e vibracionais durante a transição óptica relacionando-se assim ao denominado fator de Huang-Rhys (a ser discutido no próximo item). O processo de relaxação 2-3 define o deslocamento em energia entre os espectros de absorção e emissão (*Stokes-shift*). As transições ópticas entre os dois estados moleculares (absorção 1-2 e emissão 3-4) representadas por linhas verticais são as transições que caracterizam o princípio de Franck-Condon.

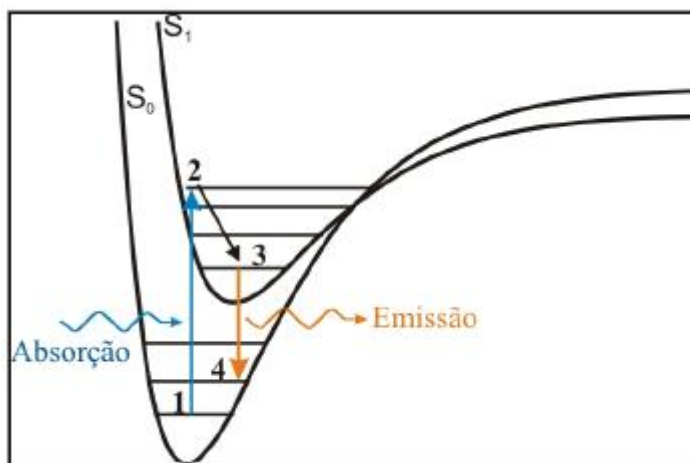


Figura 2.48 – Introdução dos níveis vibrônicos nos estados eletrônicos, e representação das transições Franck-Condon (absorção 1→2 e emissão 3→4). Adaptada da ref. 27.

2.4.3.1 Processos Intramoleculares

Os processos de relaxação intramoleculares ocorrem na mesma cadeia polimérica onde ocorreu a excitação. O estado fundamental de quase todas as moléculas orgânicas é um estado singlete S_0 com elétrons emparelhados com *spins* opostos.[2.28] A absorção de luz pelos sistemas π conjugados resulta na promoção de elétrons da banda π para a banda π^* sem mudança de *spin*. O estado excitado criado é também um singlete denominado S_n .

Os vários tipos de transições radiativas ou não radiativas que podem ocorrer a partir de um estado excitado S_n são representados, frequentemente, em um diagrama de Perrin-Jablonski como mostrado na Figura 2.49 .

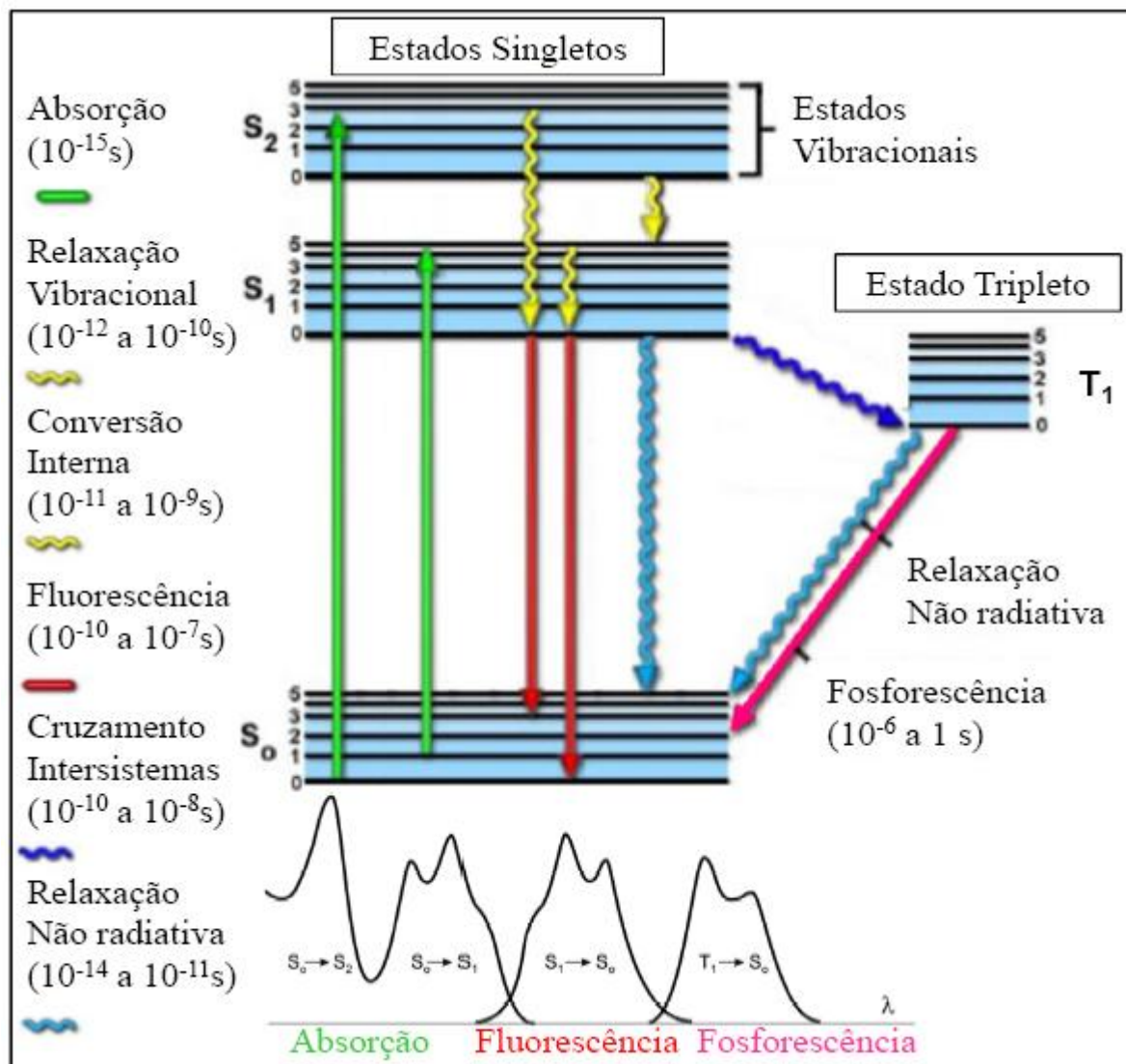


Figura 2.49 – Diagrama de Perrin-Jablonski representando os processos de recombinação intramoleculares após a foto-excitação. As setas onduladas indicam geração de fônons e as setas retilíneas envolvem fótons. Abaixo do diagrama de Jablonski mostramos os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. Adaptada de V. Bernard.[2.29]

Os processos para a desexcitação da molécula são: a relaxação vibracional, a conversão interna, a fluorescência e o cruzamento intersistemas. Esses processos podem competir com as transições radiativas ou mesmo complementá-las e são descritos a seguir. Na Figura 2.50 mostramos alguns processos de desexcitação de uma molécula.

No processo de relaxação vibracional, durante a excitação da molécula por um fóton, o elétron excitado pode receber energia maior que a energia necessária para realizar uma transição para o primeiro nível eletrônico excitado, porém menor que a energia necessária para o nível seguinte. Nesse caso, o elétron assumirá níveis vibracionais mais

excitados no primeiro nível eletrônico excitado, mas essa energia vibracional é rapidamente perdida (em $\sim 10^{-12}$ s) para o meio.

A conversão interna (CI) é uma transição não radiativa que ocorre entre dois estados eletrônicos de mesma multiplicidade de *spin*. A CI do estado S_1 para o S_0 pode ocorrer, mas é menos eficiente do que a S_2 para S_1 , porque o *gap* entre S_1 e S_0 é muito maior. Portanto, a CI entre S_1 e S_0 deve competir com a fluorescência e com o cruzamento inter-sistemas. A CI, além de competir com a emissão fluorescente, pode ser responsável pela pré-dissociação destas moléculas, uma vez que a transferência do elétron para um estado vibracional alto de um estado eletrônico menos energético pode provocar a ruptura da ligação molecular.

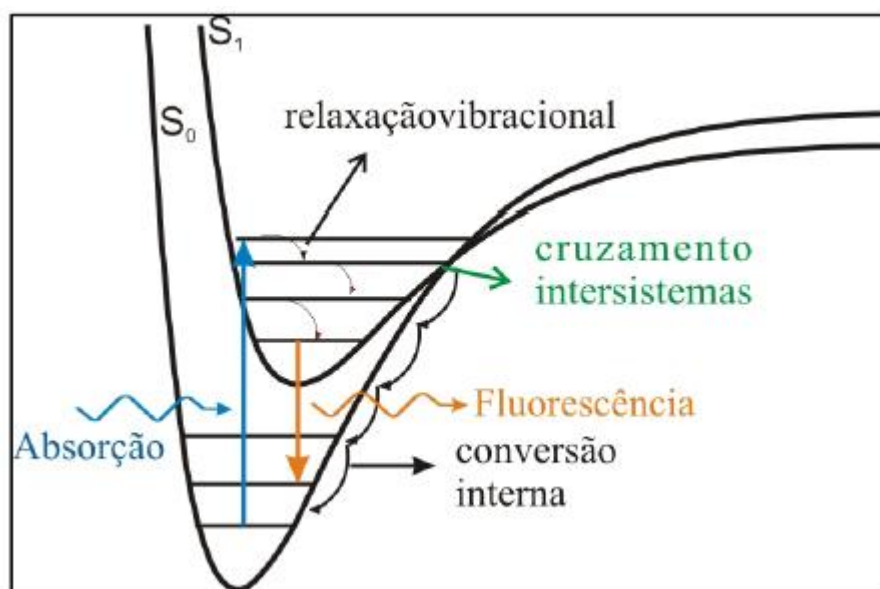


Figura 2.50 – Processos de desexcitação de uma molécula.

A fluorescência é uma relaxação radiativa do estado singlete S_1 para S_0 que ocorre pela emissão de fótons. A fluorescência é detectada quando a taxa de decaimento radiativo é pelo menos comparável à taxa de decaimento não radiativo.

No cruzamento inter-sistemas (CIS) a multiplicidade do *spin* do elétron excitado é invertida devido ao acoplamento *spin*-órbita (ou seja, acoplamento entre o momento magnético orbital e o momento magnético de *spin*) [2.30] o que permite a migração do elétron para um estado tripleto T_n . Os processos de conversão interna fazem com que o elétron relaxe do estado tripleto excitado para o estado tripleto de mais baixa energia, T_1 . A partir do estado T_1 pode ocorrer uma transição para o estado fundamental através do processo

radiativo denominado fosforescência (FOS) ou pode ocorrer uma relaxação para o estado fundamental por processos não radiativos, por exemplo, pela relaxação vibracional. A eficiência do processo de fosforescência é baixa devido ao seu grande tempo de vida (τ), da ordem de $\sim 10^{-6}$ s. Na Tabela 2.5 apresentamos os tempos característicos de processos fotofísicos em moléculas excitadas.

Tabela 2.5 – Tempos característicos de processos fotofísicos em moléculas excitadas.[2.29]

Processo	Tempo (s)
Absorção	10^{-15}
Relaxação Vibracional	10^{-12} a 10^{-10}
Conversão Interna	10^{-11} a 10^{-9}
Cruzamento Intersistemas	10^{-10} a 10^{-8}
Fluorescência	10^{-10} a 10^{-7}
Fosforescência	10^{-6} a 1

2.4.3.2 Processos Intermoleculares

Existem diferentes processos intermoleculares não radiativos que competem com os processos radiativos e não radiativos intramoleculares. Vários mecanismos são propostos para explicar a transferência de energia de forma não radiativa de segmentos de menor conjugação para segmentos de maior conjugação (difusão espectral) em polímeros conjugados.[2.31-2.33] Entre estes mecanismos podemos destacar a migração por *hopping* e o mecanismo Föster.

A migração por *hopping* consiste no tunelamento dos portadores de carga entre moléculas de diferentes comprimentos de conjugação, o que exige superposição das funções de onda do estado inicial e final. O mecanismo Föster não exige a superposição de funções de ondas e é o mais aceito atualmente para explicar a difusão espectral.

A migração ou transferência de Föster ocorre através da doação de energia de uma molécula excitada (doadora – D^*) para outra molécula no estado fundamental (aceitadora – A). A interação entre as moléculas doadoras e aceitadoras pode ser representada pela equação:



onde D e A representam as moléculas doadora e aceitadora no estado fundamental e D* e A* representam as moléculas doadora e aceitadora no estado excitado. Uma representação da transferência de energia pelo mecanismo Föster pode ser vista na Figura 2.51.

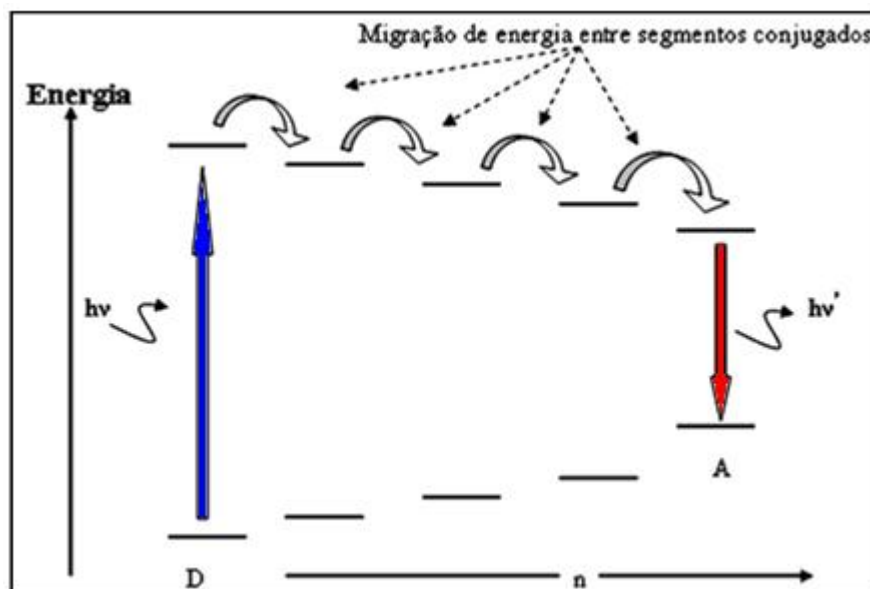


Figura 2.51 – Representação da transferência de energia pelo mecanismo de Föster entre moléculas conjugadas com diferentes graus de conjugação.[2.34]

Após excitação óptica a molécula excitada pode transferir energia para uma molécula vizinha com maior grau de conjugação (menor energia). Uma vez tendo recebido esta energia a molécula vizinha passa para o estado excitado e pode transferir energia para uma outra com um grau ainda maior de conjugação. Este processo ocorre até que haja transferência de energia para uma determinada molécula na qual a probabilidade de transição radiativa seja maior que a probabilidade de transição não radiativa via mecanismo de Föster, ocorrendo então a emissão de luz.

2.4.4 Processos Ópticos em Função da Temperatura.

O tratamento teórico dos processos fotofísicos que surgem nos polímeros devido às excitações ópticas pode ser desenvolvido utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer.[2.35]

Consideremos uma transição radiativa entre um estado eletrônico fundamental a e um estado excitado b . Mostramos na Figura 2.52 as funções de onda de Born–Oppenheimer que descrevem o estado fundamental e excitado, respectivamente $\psi_a(r, R)\chi_a(n)$ e $\psi_b(r, R)\chi_b(m)$, usando o modelo de coordenadas configuracionais, em uma aproximação harmônica. Para simplificar, considera-se que as frequências vibracionais dos estados fundamental e excitado são iguais permitindo-se, entretanto que o valor médio das coordenadas de configuração, Q , sejam diferentes.[2.36] A diferença no valor médio de Q surge devido às diferenças no acoplamento elétron-fônon entre os dois estados a e b . A diferença entre as energias dos estados a e b pode ser dada por:[2.36]

$$E^b(Q) - E^a(Q) = E_{ab} - A\hbar\omega \left(\frac{M\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} (Q - Q_0^a), \quad (2.33)$$

onde $E^a(Q)$ é a energia do estado fundamental, já considerando o termo $E_0^a = 0$, $E^b(Q)$ é a energia do estado excitado, E_{ab} é a energia de absorção e A é dado por:[2.36]

$$A = \left(\frac{M\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} (Q_0^b - Q_0^a), \quad (2.34)$$

e caracteriza a diferença no acoplamento elétron-fônon entre os estados eletrônicos a e b . Q_0^b e Q_0^a são respectivamente as coordenadas dos mínimos das superfícies de energia potencial que descrevem os estados fundamental e excitado. Pode-se representar A em termos de uma outra constante adimensional, a constante de Huang–Rhys, S , definida por:[2.36]

$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (Q_0^b - Q_0^a)^2 = \frac{E_{dis}}{\hbar\omega}, \quad (2.35)$$

onde E_{dis} é a energia dissipada após a absorção. O fator S mede, portanto, o deslocamento relativo entre os mínimos das curvas de potencial do estado fundamental e do excitado. Para cadeias com pequeno grau de conjugação o espaçamento entre a banda fundamental e excitada é grande, implicando em um fator de Huang–Rhys alto. Para cadeias com grande grau de conjugação o espaçamento é menor e o fator de Huang–Rhys é baixo.[2.25,2.36]

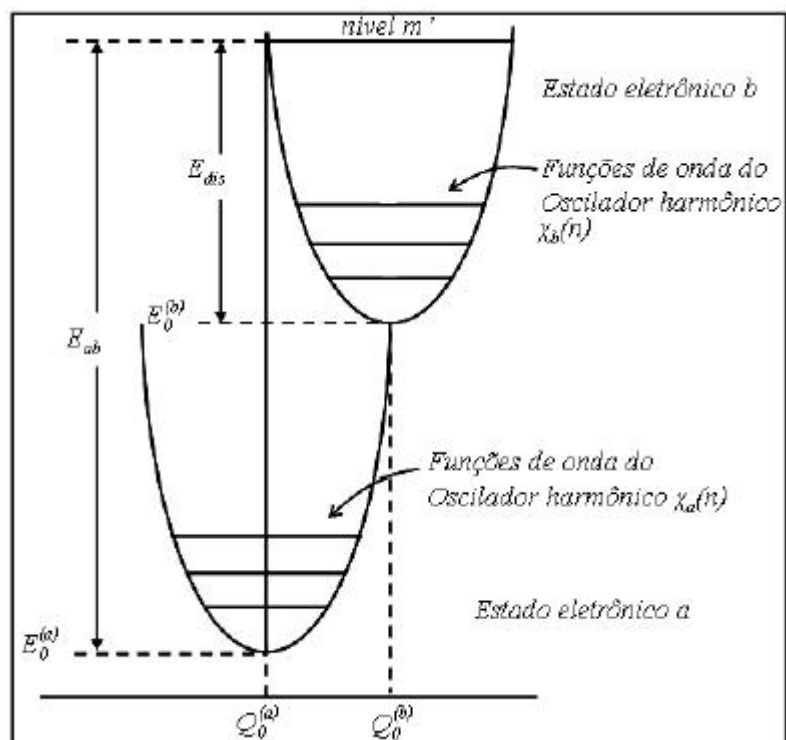


Figura 2.52 – Diagrama configuracional de coordenadas em uma aproximação harmônica para os estados eletrônicos a e b.[2.25]

2.5 ANÁLISE DE FRANK-CONDON

A probabilidade de transição entre um estado eletrônico-vibracional inicial $|\chi_a(n)\rangle$ para um estado eletrônico-vibracional final $|\chi_b(m)\rangle$ é proporcional ao quadrado do elemento de matriz entre estes dois estados.[2.36] Considerando a existência de apenas um modo vibracional de energia $\hbar\omega$ com o qual o espectro óptico pode acoplar, a forma de linha para a banda de absorção para uma transição $|\chi_a(n)\rangle \rightarrow |\chi_b(m)\rangle$ pode ser expressa pela regra de ouro de Fermi:[2.37]

$$I = I_0 \sum_n \sum_m A v_n \left| \langle \chi_b(m) | | \chi_a(n) \rangle \right|^2 \delta(E_{b,m} - E_{a,n} - E), \quad (2.36)$$

onde $A v_n$ (fator de Boltzman) indica a média térmica sobre o n -ésimo estado vibracional, $E_{a,n}$ e $E_{b,m}$ são as energias do n -ésimo e m -ésimo estados vibracionais nos estados eletrônicos a e b, respectivamente. Esta banda consistirá de funções delta centralizadas em energias múltiplas de $\hbar\omega$. Se o alargamento de linha é significativo a função delta é trocada por uma função distribuição que leve em conta a dispersão energética em torno de $E_{a,n}$ e $E_{b,m}$. [2.38]

Em processos que envolvem a absorção por moléculas a integral de sobreposição das funções de onda vibracionais é obtida considerando o princípio Franck-Condon e pode ser expressa na forma,[2.38,2.39]

$$\langle \chi_b(m) || \chi_a(n) \rangle = e^{-\frac{A^2}{4}} \left(\frac{n!}{m!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(-\frac{A}{\sqrt{2}} \right)^{m-n} L_n^{m-n} \left(-\frac{A^2}{2} \right), \quad (2.37)$$

onde L_n^{m-n} são os polinômios de Laguerre (no caso específico de $n = 0$ temos que $L_0^m(x) = 1$) e

$$a \text{ constante } A = \left(\frac{M\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} [Q_0^b - Q_0^a].$$

Para $T = 0$ K somente o estado vibracional $n = 0$ está ocupado, e o fator Franck-Condon assume a seguinte forma,

$$F_m(0) = \left| \langle \chi_b(m) || \chi_a(n) \rangle \right|^2 = e^{-\frac{A^2}{4}} \left(\frac{A^2}{2} \right)^m \frac{1}{m!}, \quad (2.38)$$

que, em termos do parâmetro S de Huang-Rhys, definido na Eq. 2.31, pode ser reescrito como,

$$F_m(0) = e^{-S} (S)^m \frac{1}{m!}. \quad (2.39)$$

Assim, em $T = 0$ K a função que molda a banda de absorção é

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \left(\frac{e^{-S} S^m}{m!} \right) \delta(E_{b,m} - E_{a,0} - E), \quad (2.40)$$

sendo $E_{b,m} = E_{b,0} + m\hbar\omega$ e $E_{b,0} - E_{a,0} = E_0$, temos

$$I_{ab}(E) = I_0 \sum_m \left(\frac{e^{-S} S^m}{m!} \right) \delta(E_0 + m\hbar\omega - E). \quad (2.41)$$

Para a emissão, após a excitação do sistema para algum estado vibracional m no estado eletrônico b , ocorre decaimento não radiativo via um processo multifônon para o estado $\chi_b(0)$. Após este decaimento não radiativo segue-se a emissão de radiação eletromagnética, levando o sistema para o estado $\chi_a(n)$. Semelhantemente à absorção, a forma da banda de emissão a temperatura $T = 0$ K é

$$I_{ba}(E) = I_0 \sum_n \left(\frac{e^{-S} S^n}{n!} \right) \delta(E_0 - n\hbar\omega - E). \quad (2.42)$$

A linha que corresponde às transições puramente eletrônicas tem intensidade de:

$$I_{00} = I_0 e^{-S}, \quad (2.43)$$

onde o subscrito 00 indica transição óptica sem acoplamento com modos vibracionais. Para $m = 1$ a intensidade é dada por,

$$I_{01} = I_0 e^{-S} S, \quad (2.44)$$

onde o subscrito 01 indica transição óptica envolvendo o acoplamento com um único modo vibracional. Portanto, dividindo-se a Eq. 2.40 pela Eq. 2.39 temos:

$$S = \frac{I_{01}}{I_{00}}, \quad (2.45)$$

que nos permite obter experimentalmente o fator de Huang-Rhys. Para a interação com mais de um modo vibracional pode ser utilizada a progressão de Franck-Condon da linha de (00) [2.40,2.41] que é dada por

$$I_{ba}(E) = I_0 \sum_{n_i} \left(\frac{\prod_i^m e^{-S_i} S_i^{n_i}}{n_i!} \right) \delta \left(E_0 - \sum_i n_i \hbar \omega_i - E \right). \quad (2.46)$$

Assim para cada modo vibracional haverá um fator Huang-Rhys diferente S_1, S_2, S_3, \dots e cada um pode ser obtido, mediante a Eq. 2.42, utilizando a intensidade I_{0i} respectiva à transição assistida pelo modo vibracional de frequência ω_i .

2.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS DE POLÍMEROS CONJUGADOS E SUA DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA

Os espectros de absorção e emissão dos polímeros conjugados, diferentemente de materiais inorgânicos, não apresentam uma forma de linha estreita e bem resolvida. Isso se deve à incerteza em relação ao comprimento de conjugação das moléculas e ao forte acoplamento dos estados eletrônicos moleculares com os estados vibracionais da cadeia.[2.36]

As transições ópticas em polímeros conjugados podem ser basicamente descritas por cinco parâmetros:

- 1 – a posição em energia do pico da transição puramente eletrônica (00), E_0 ;
- 2 – a intensidade integrada de PL;

- 3 – a largura de linha a meia altura, Γ , da transição puramente eletrônica;
- 4 – o fator de Huang-Rhys para cada modo vibracional, S_i ;
- 5 – as energias dos modos vibracionais, $\hbar\omega_i$, que acoplam com as transições eletrônicas.

Conhecendo estes parâmetros é possível reproduzir inteiramente o comportamento dos espectros de absorção e de emissão. A largura a meia altura (Γ) fornece a dispersão do comprimento de conjugação das cadeias absorvedoras e emissoras. A intensidade da linha (00), o fator Huang-Rhys e a energia dos modos vibracionais fornecem as intensidades de todos os picos do espectro bem como a diferença de energia em relação ao pico da transição puramente eletrônica (00). Neste trabalho estamos interessados na dependência dos parâmetros enumerados acima com a temperatura.[2.36]

A cadeia polimérica é composta por segmentos conjugados com diferentes graus de conjugação n . Deste modo os estados eletrônicos são profundamente afetados pela extensão espacial da função de onda. Empiricamente, a dependência da energia de transição da linha (00) com o grau de conjugação n [2.42-2.44] pode ser escrita como:

$$E = E_0 + \frac{\Delta}{n(T)}, \quad (2.47)$$

onde E_0 é a menor energia de *gap* no caso de absorção ou de emissão à temperatura de 0 K, e Δ é um parâmetro que depende do material polimérico. No entanto, torções moleculares provocadas pela desordem térmica reduzem o tamanho efetivo de conjugação devido ao desvio da planaridade da cadeia. A dependência do grau de conjugação n com a temperatura pode se descrita em termos da energia conformacional responsável pelas torções moleculares através da expressão:[2.45]

$$n(T) = n_0 \exp(\varepsilon / k_B T), \quad (2.48)$$

onde n_0 é o grau de conjugação efetivo a altas temperaturas. Deste modo, a dependência com a temperatura da energia do pico puramente eletrônico é dada por:

$$E = E_0 + \frac{\Delta E}{\exp(\varepsilon / k_B T)}, \quad (2.49)$$

onde E_0 é o *gap* de energia em $T = 0$ K, $\Delta E = E_1/n_0$, onde E_1 é uma energia que depende do material polimérico e n_0 é o grau de conjugação efetivo em altas temperaturas, ε é a energia necessária para efetuar as mudanças conformacionais (rotações entre monômeros, dobramentos, estiramentos,...) nas moléculas poliméricas.

A dependência da intensidade integrada de PL com a temperatura é dada por:[2.46]

$$I = \frac{I_0(0)}{1 + B \exp(-E_{at} / k_B T)}, \quad (2.50)$$

onde $I_0(0)$ é a intensidade em $T = 0$ K, B é um parâmetro de ajuste, E_{at} é a energia de ativação dos processos não radiativos, energia necessária para ativar os processos multifônons, e k_B é a constante de Boltzmann. Na Figura 2.53 mostramos a energia de ativação em um diagrama configuracional.

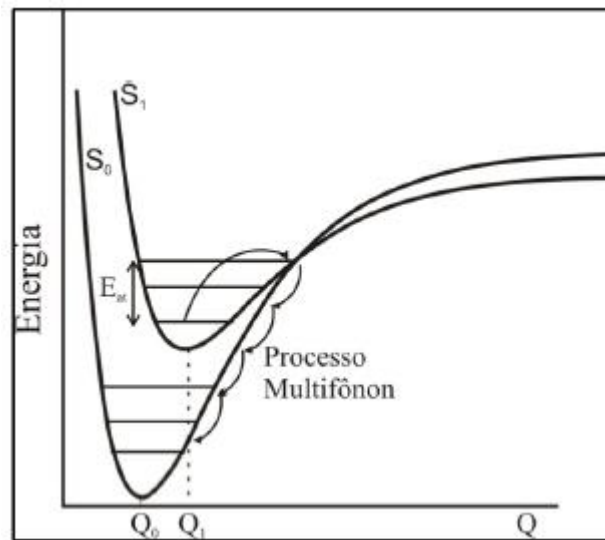


Figura 2.53 – Energia de ativação representada em um diagrama configuracional.

A variação do acoplamento elétron-fônon com a temperatura é muito importante, pois o perfil espectral é alterado por esta dependência. As amplitudes relativas entre as bandas vibracionais e a linha puramente eletrônica no espectro de emissão dão as intensidades desse acoplamento, que é definido pelo fator Huang-Rhys, S . Este parâmetro S também quantifica o número médio de fônons envolvidos no processo de relaxação. Estudos experimentais indicam que o parâmetro S está relacionado com a estrutura do sistema molecular, sendo maior em sistemas que apresentam estados eletrônicos localizados (segmentos conjugados de menor tamanho). A relação entre o fator Huang-Rhys (S) e o grau de conjugação n é dada por:[2.40,2.47]

$$S_i = a_i + \frac{b_i}{n_0 \exp(\varepsilon / k_B T) + 1}, \quad (2.51)$$

onde $i = 1, 2, 3, \dots$, a_i é o fator Huang-Rhys para moléculas com alto grau ou tamanho de conjugação efetivo grande, n_0 é o grau de conjugação efetivo a altas temperaturas e b_i é um parâmetro a ser determinado. Q. G. Zeng e colab. [2.48] utilizaram uma outra relação entre o fator Huang-Rhys de acoplamento S e o grau de conjugação n dada por:

$$S = a \exp(-n^2 / b), \quad (2.52)$$

onde a , b são empiricamente escolhidos para o PPV com valores 3,2 e 38 [2.42], respectivamente e n é o comprimento de conjugação.

2.7 MODELO DE AJUSTE DA FORMA DE LINHA DO ESPECTRO DE EMISSÃO DE POLÍMEROS CONJUGADOS

Considerando os polímeros conjugados como sistemas desordenados unidimensionais, é preciso considerar, não importe o quão fraca a desordem, o elétron está sempre localizado.[2.49] Também é bem conhecido que a estrutura vibrônica é uma consequência dos estados eletrônicos estarem mais localizados.[2.40,2.50] A redução da desordem térmica com o decréscimo da temperatura aumenta a extensão espacial da função de onda eletrônica (comprimento de conjugação) e, portanto, a deslocalização eletrônica. A intensidade relativa dos picos vibrônicos deveria então diminuir com o decréscimo da temperatura, como foi observado na evolução do espectro de PL com temperatura do BEH-PPV no trabalho de Oliveira e colab..[2.51]

No modelo de ajuste da forma de linha do espectro de emissão proposto por Cury e colab. [2.52] é considerada a coexistência de estados localizados e deslocalizados a baixas temperaturas. Diferentemente do trabalho de Hagler e colab.,[2.40] foi incluído um termo Gaussiano adicional na densidade conjunta de estados para os estados localizados. A forma de linha de emissão total é então representada pela progressão de Franck-Condon de uma forma de linha puramente eletrônica de ordem zero, $I_0(E)$,

$$I(E) = \sum_{\{\eta_i\}} I_0 \left(E - \sum \eta_i \hbar \omega_i \right) \prod_i \left| \langle \chi(\eta_i) | \chi(0) \rangle \right|^2. \quad (2.53)$$

Os $\hbar\omega$'s são as energias dos modos vibracionais que participam efetivamente da formação das bandas vibrônicas e $\chi(\eta_i)$ são as funções de onda vibracionais da rede. Em termos dos fatores de Huang-Rhys S_i , os fatores de Franck-Condon que determinam as amplitudes relativas das bandas vibrônicas, são definidos como:[2.53]

$$\left| \langle \chi(\eta_i) | \chi(0) \rangle \right|^2 = e^{-S_i \frac{\eta_i}{\eta_i!}}, \quad (2.54)$$

onde o η_i é o número de modos vibrônicos no estado excitado de vibração.

A forma de linha de ordem-zero (I_0) proposta aqui, no contexto da teoria SSH,[2.54] é usada para estudar o espectro de emissão. Considera-se que a localização é mais alta nos extremos da banda, como mencionado por Hagler e colab.,[2.40] diminuindo para valores mínimos em direção ao centro da banda. Estes estados, pertencentes aos centros da banda, serão supostos como estados quase-deslocalizados. Nós temos então para a forma de linha de ordem-zero $I_0(E)$ da Eq. (2.53) a expressão:

$$I_0(E) = (1-A) e^{-\frac{(E-E_0)^2}{\Gamma^2}} + \frac{A}{E^2} \int \frac{e^{-\frac{(R-R_0)^2}{\Gamma^2}}}{\sqrt{E^2 - (2R)^2}} dR, \quad (2.55)$$

o primeiro termo do lado direito é uma função gaussiana representando os estados localizados com intensidade máxima na extremidade da banda de emissão E_0 ($= 2R_0$). O segundo termo, dado por uma singularidade de raiz quadrada alargada, representa os estados quase-deslocalizados. Γ é a largura de linha de ambas as funções Gaussianas. O parâmetro A fornece uma medida da dimensionalidade dos estados eletrônicos envolvidos nas transições ópticas. $A = 0$ se apenas estados localizados (zerodimensional) estão envolvidos, $A = 1$ se apenas estados unidimensionais estão envolvidos. Este ajuste nos permite encontrar o fator de Huang-Rhys (S_{j0}) para cada um dos modos vibracionais ($\hbar\omega_j$) passíveis de serem ativados na região da primeira banda vibrônica (01).

Na Figura 2.54 mostramos um exemplo de ajuste obtido pelo modelo proposto por Cury e colab.[2.52] e a energia dos modos vibracionais ($\hbar\omega_j$), em relação ao pico puramente eletrônico ($E_0 = 2,056$ eV), passíveis de serem ativados na região da primeira banda vibrônica (01).

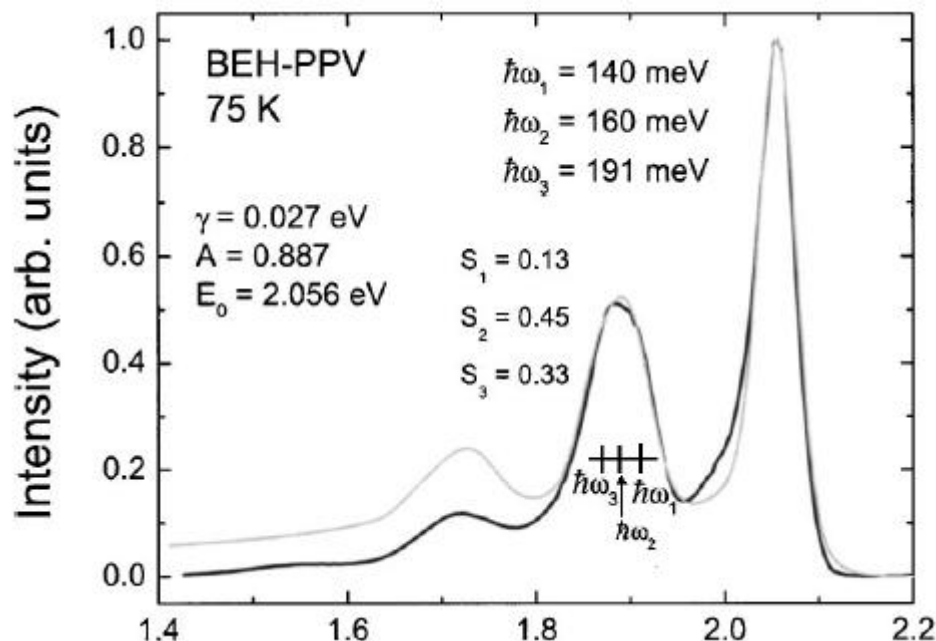


Figura 2.54 – Espectro de fotoluminescência do BEH-PPV (linha sólida preta), ajuste do espectro de PL obtido pelo modelo proposto por Cury e colab.[2.52] e a posição em energia dos modos vibracionais ($\hbar\omega_j$).

Os valores dos fatores de Huang-Rhys: $S_1 = 0,13$; $S_2 = 0,45$ e $S_3 = 0,33$ indicam que em 75 K o modo mais intenso é o $\hbar\omega_2$ associado ao estiramento C=C acoplado ao dobramento C-H do grupo vinil, seguido do $\hbar\omega_3$ associado ao estiramento C-C do anel fenil, e que o modo $\hbar\omega_1$ associado ao estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil está aumentando a intensidade.[2.52] O uso do parâmetro A se mostrou eficiente já que ele possibilitou ajustar a assimetria do pico puramente eletrônico comprovando que a transição é composta de estados localizados e deslocalizados a baixas temperaturas. O modelo é muito eficiente para uma avaliação de quais modos de vibração se tornam ativos com a variação da temperatura. Ele será usado na análise dos resultados experimentais do item 4.2.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS, POLÍMEROS UTILIZADOS E AMOSTRAS

Para caracterizar as amostras utilizamos as seguintes técnicas experimentais: fotoluminescência (PL), Raman, refletância, absorção, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas elétricas. Neste capítulo fazemos uma breve descrição de cada uma delas.

3.1 FOTOLUMINESCÊNCIA

A palavra luminescência vem do Latin (*lumen* = luz) e foi primeiramente introduzida como *luminescenz*, pelo físico Eilhard Wiedemann em 1888, para descrever todos aqueles fenômenos de luz que não são condicionados pela elevação da temperatura, como um oposto à incandescência. A luminescência produz luz “fria” considerando que a incandescência produz luz “quente”. Os vários tipos de luminescência são classificados de acordo com o modo de excitação e são mostrados na Tabela 3.1, os principais tipos.[3.1]

Tabela 3.1 – Principais tipos de luminescência.[3.1]

Fenômeno	Tipo de excitação
Fotoluminescência (fluorescência e fosforescência)	Absorção de luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante (raios-X, α , β , γ)
Cátodoluminescência	Raios catódicos (feixe de elétrons)
Eletroluminescência	Campo elétrico
Termoluminescência	Aquecimento após prévio armazenamento de energia (e.g. irradiação radioativa)
Quimioluminescência	Processos químicos (e.g. oxidação)
Bioluminescência	Processos bioquímicos
Sonoluminescência	Ultrassons

A fluorescência e a fosforescência são casos particulares da luminescência. O modo de excitação é a absorção de um fóton, que faz com que o material atinja um estado eletrônico excitado. Na fluorescência, a radiação espontaneamente emitida cessa imediatamente após a radiação excitadora desaparecer. Na fosforescência a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos (até horas, mas normalmente

segundos ou frações de segundos) depois da excitação.[3.2] A emissão de fótons que acompanha a desexcitação é também conhecida como fotoluminescência (fluorescência e fosforescência) que é um dos possíveis efeitos físicos da interação da luz com a matéria. Na Figura 3.1 mostramos um diagrama esquemático dos possíveis processos associados ao espalhamento e absorção da luz. A técnica de fotoluminescência consiste na análise dos canais de recombinação radiativos do par elétron-buraco foto-excitado. A grande versatilidade desta técnica na caracterização óptica de semicondutores permite o estudo das propriedades ópticas em função da temperatura, intensidade de excitação e campos magnéticos, pressão, etc.. Além disso, é uma técnica não destrutiva e não requer preparação especial das amostras.

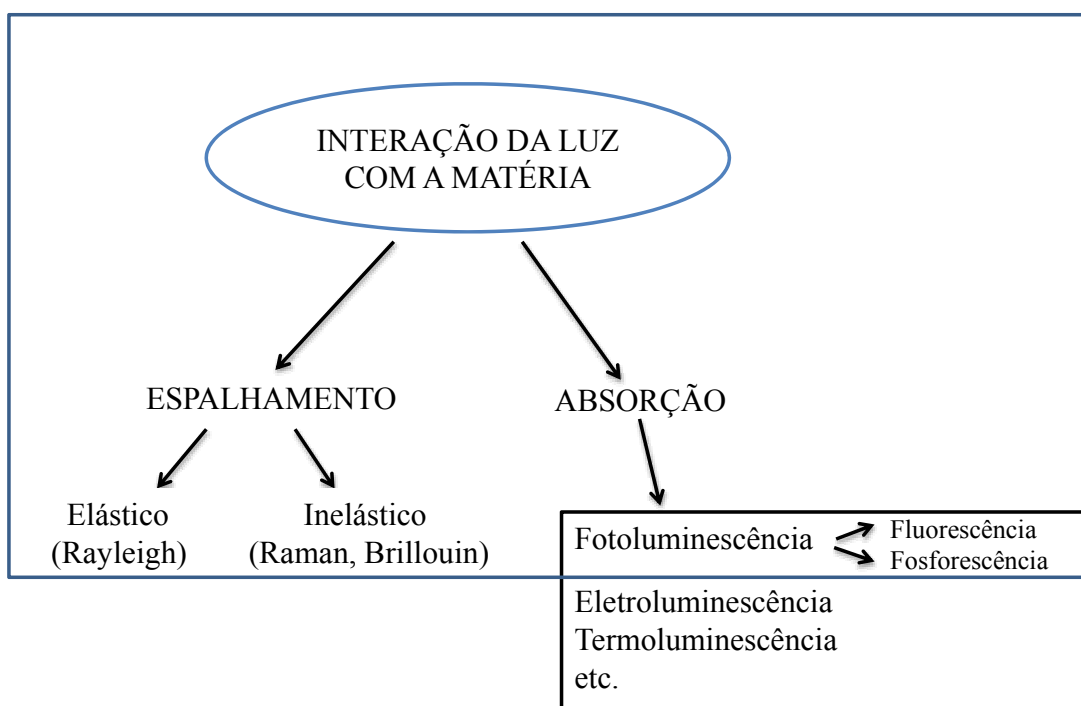


Figura 3.1 – Possíveis efeitos físicos da interação da luz com a matéria. Adaptada da Ref. 3.1.

Materiais semicondutores orgânicos são caracterizados pela presença de uma banda de valores proibidos de energia (entre 0 e 3,2 eV), chamada de *gap* de energia. Em $T = 0\text{ K}$ todos os elétrons encontram-se na banda π e todos os estados disponíveis estão na banda π^* . Quando um fóton de energia maior que a energia de *gap* incide sobre uma molécula, ela é promovida para um estado excitado singlete, S_n . Segundo a regra de Kasha⁶, a molécula se desativa por relaxação através dos níveis vibracionais até atingir o primeiro nível

⁶ A emissão ocorre sempre do nível eletrônico de menor energia (S_1). Já que o excesso de energia é rapidamente dissipado pelo processo de conversão interna.

vibracional do estado excitado singleto de menor energia (S_1). A partir de S_1 , se o *spin* não mudar, ela pode seguir dois caminhos para retornar ao estado fundamental. Primeiro, se a diferença de energia entre S_1 e S_0 (estado fundamental) não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais (cruzamento intersistemas), a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S_0 por relaxação vibracional sem emissão de radiação eletromagnética, no que se caracteriza com uma conversão interna. Segundo, se a diferença energética entre S_1 e S_0 for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência.[3.3] O processo é representado na Figura 3.2 para semicondutores orgânicos.

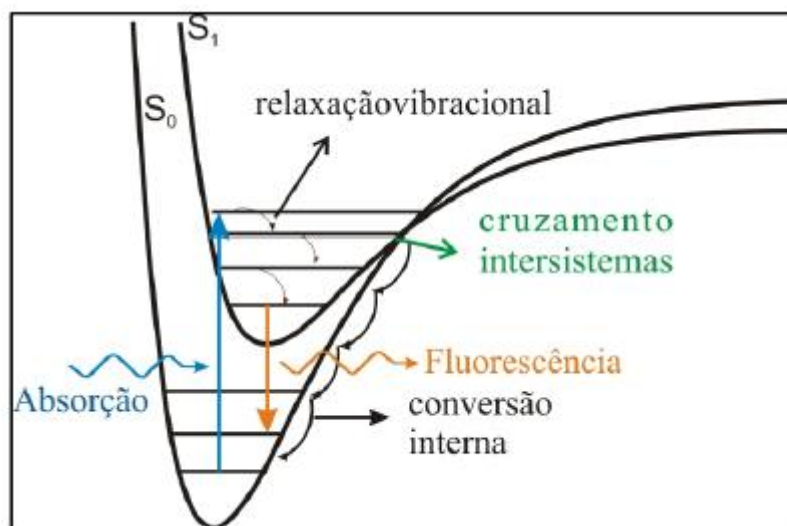


Figura 3.2 – Seqüência de etapas que levam a fluorescência.

A descrição da montagem de fotoluminescência que segue abaixo corresponde à existente no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) onde foram realizadas as medidas de fotoluminescência nos conjuntos de amostras, detalhadas na seção 3.5.

As fontes de excitação utilizadas na técnica de PL são: um laser de Ar^+ , emitindo na linha 457,9 nm, ou um LED azul de alto brilho com máximo de emissão em ~458 nm. O espectro do LED é mostrado na Figura 3.3. O laser foi adequadamente refrigerado a água e modulado mecanicamente por um *chopper* na frequência de 200 Hz. O *spot* do laser sobre a amostra é de aproximadamente 100 μm para uma corrente de 20 A. O LED é alimentado por um gerador de ondas, configurado para gerar ondas triangulares, de 200 Hz e tensão pico a pico de 8,4 Vpp. A amostra semicondutora é fixada, com a utilização de “cola

prata”, a um porta-amostra localizado no interior de um criostato, o qual é acoplado a um sistema de vácuo (composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo – molecular) que permite atingir pressões da ordem de 10^{-6} Torr. Esta pressão é necessária para que o sistema de ciclo fechado de Hélio possibilite a obtenção de baixas temperaturas, permitindo, no nosso caso, que a temperatura da amostra possa ser variada desde 9 até 300 K.

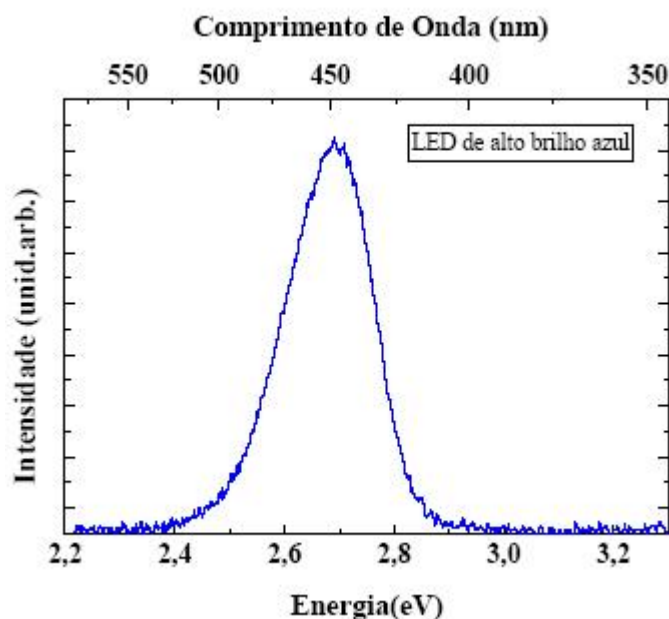


Figura 3.3 – Espectro do LED azul usado neste trabalho de tese.

A montagem experimental de fotoluminescência está esquematizada na Figura 3.4 para o uso do laser e na Figura 3.5 para o uso de LED. O uso de LED de alto brilho como fonte de excitação em PL não é comumente encontrado na literatura. A luminescência da amostra excitada é coletada e focalizada por uma lente convergente na fenda de entrada (com abertura de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$) de um espectrômetro (Jarrell-Ash de 0,5 m), antes da qual é utilizado um filtro RG 530 (Schott) a fim de eliminar a radiação espalhada proveniente do laser (ou LED). A grade de difração é de 600 linhas/mm com *blaze* em $12000\ \text{Å}$, utilizada em segunda ordem, é movida por um motor de passo o que permite fazer a varredura em comprimento de onda. Um fotomultiplicador de GaAs, detecta e envia o sinal para um amplificador síncrono (*lock-in*) modelo SR510 (Stanford), o qual repassa o sinal amplificado para o sistema de aquisição, que o processa e o exibe na tela do computador. A temperatura é controlada por um sistema da LakeShore modelo 331 e a potência de excitação é controlada através da utilização de filtros de densidade neutra (ou de um filtro circular giratório) dispostos no percurso do laser.

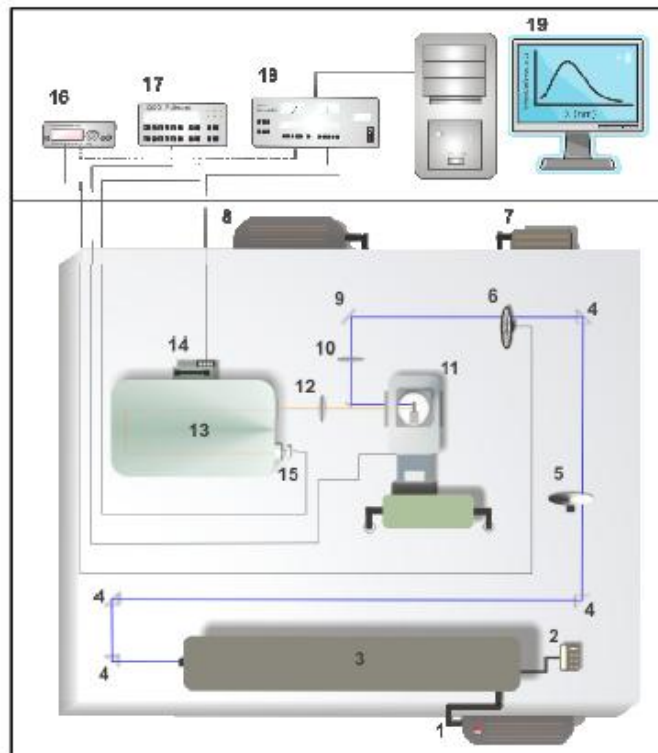


Figura 3.4 – Esquema da técnica de fotoluminescência com Laser: 1 – Refrigeração do laser, 2 – Controlador do Laser, 3 – Laser de Ar⁺, 4 – Prismas, 5 – Filtros de densidade neutra, 6 – *Chopper*, 7 – Sistema de vácuo, 8 – Compressor, 9 – Espelhos, 10 – Lente focalizadora, 11 – Criostato, 12 – Lente Coletora, 13 – Monocromador, 14 – Motor de passo, 15 – Fotomultiplicadora, 16 – Controlador do *Chopper*, 17 – Controlador de temperatura, 18 – *Lock-in*, 19 – Sistema de aquisição de dados.

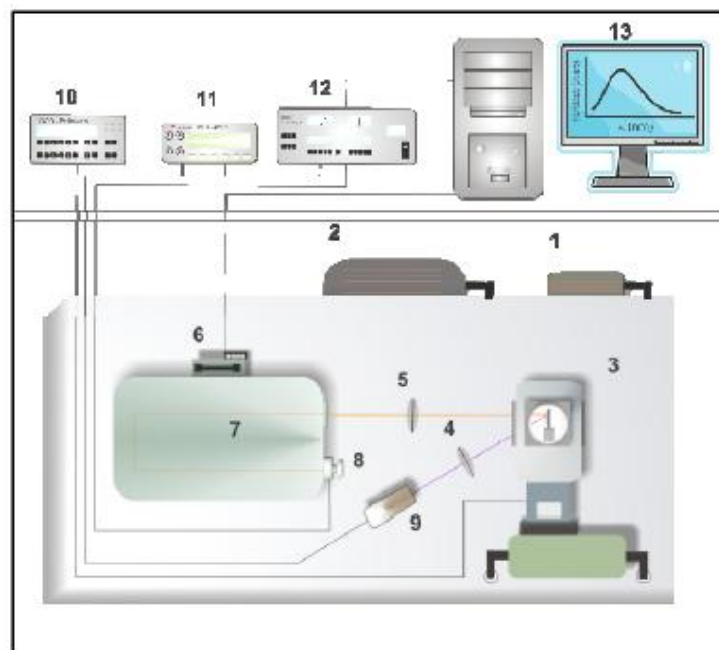


Figura 3.5 – Esquema da técnica de fotoluminescência com LED: 1 – Sistema de vácuo, 2 – Compressor, 3 – Criostato, 4 – Lente focalizadora, 5 – Lente Coletora, 6 – Motor de passo, 7 – Monocromador, 8 – Fotomultiplicador de GaAs, 9 – LED, 10 – Controlador de temperatura, 11 – Gerador de Ondas, 12 – *Lock-in*, 13 – Sistema de aquisição de dados.

3.2 REFLETIVIDADE

As medidas de refletividade dos substratos de vidro (conjunto C) e metal (conjunto D) foram feitas utilizando o espectrômetro da Ocean Optics modelo S2000, mostrado na Figura 3.6.

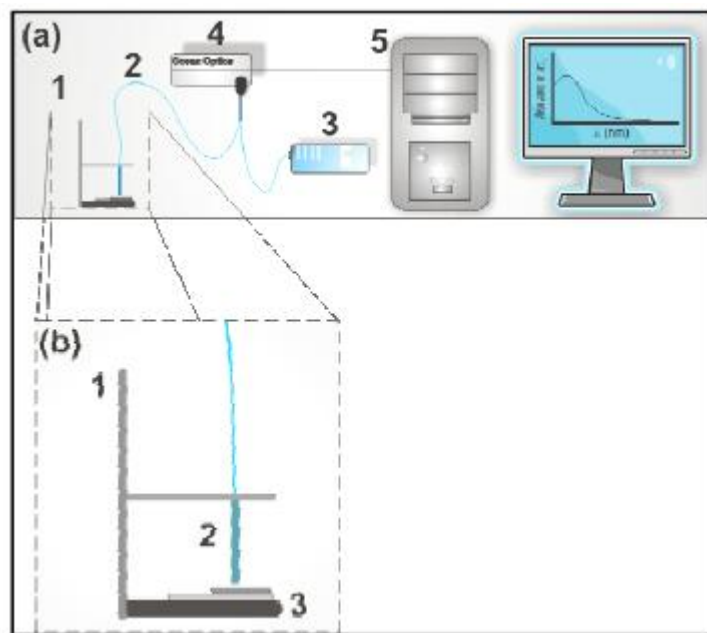


Figura 3.6 – Esquema de montagem para medidas de refletividade. (a) 1 – Suporte; 2 – Fibra Óptica; 3- Lâmpada de Tungstênio; 4 – Espectrômetro e 5 – Micro-computador. (b) 1 – Suporte; 2 – Ponta de provas contendo as fibras ópticas e 3 – porta-amostras.

O suporte (1) em detalhe na Figura 3.6b) é composto de uma garra que segura a ponta de provas contendo as fibras ópticas (2b) e do porta amostras (3b). Uma das fibras ópticas direciona a luz da lâmpada de tungstênio (3a) para a amostra, e a outra fibra óptica coleta a luz refletida e a envia para um espectrômetro constituído por um CCD – *charge-coupled device* ou Dispositivo de Carga Acoplado (4a) que está ligado a um micro-computador (5a) que analisará os dados coletados.

3.3 ABSORÇÃO

As medidas de absorção óptica na região UV-Vis foram feitas utilizando o espectrômetro da marca Jenway modelo 6400 no Laboratório de Semicondutores do Instituto de Física da UFMG, mostrado na Figura 3.7. Esse equipamento permite a realização de medidas de absorção por transmissão. Através destas medidas é possível obter o *gap* óptico dos polímeros utilizados neste trabalho. O *gap* óptico pode ser determinado pela energia onde o espectro de PL cruza com o espectro de absorção.[3.4]



Figura 3.7 – A) Espectrômetro Jenway modelo 6400.

3.4 RAMAN

No espalhamento Raman, uma radiação monocromática interage com a molécula e é espalhada com frequência ligeiramente modificada. Essa variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais. A atividade de um determinado modo vibracional está associada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, com o movimento de vibração. Já no caso da espectroscopia de absorção no infravermelho, deve ser considerada a variação do momento de dipolo intrínseco da molécula com a vibração.[3.5]

Uma diferença essencial entre as espectroscopias IR, eletrônica e Raman é que enquanto as duas primeiras envolvem a absorção ressonante de fótons ($h\nu = E_2 - E_1$), na última está envolvido o fenômeno de espalhamento inelástico de fótons. Neste caso devemos considerar a participação de dois fótons sendo que a conservação de energia vai implicar que

a diferença de energia entre ambos (fóton incidente e fóton espalhado) deva ser igual à diferença de energia entre dois auto-estados moleculares. Portanto a energia do fóton incidente e do fóton espalhado, individualmente, não corresponde à diferença de energia entre quaisquer auto-estados da molécula. O caso que nos interessa aqui é aquele em que as transições em questão são transições vibracionais, mas tais transições podem ser também entre estados rotacionais, eletrônicos, de *spin*, etc. Podemos então representar uma transição vibracional Raman de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.8.[3.6]

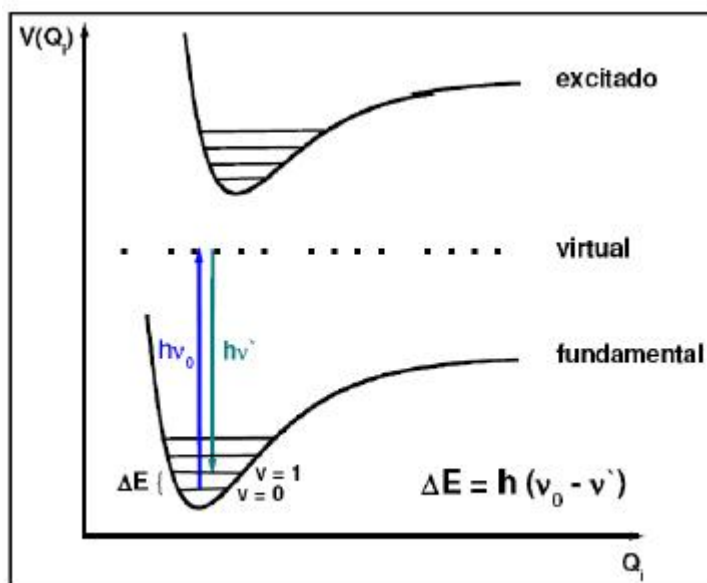


Figura 3.8 – Esquema de uma transição vibracional Raman.[3.6]

É importante notar que o fóton incidente ($h\nu_0$) e o fóton espalhado ($h\nu'$) não devem ser analisados separadamente, pois o espalhamento não é como em um processo seqüencial de absorção e emissão, que é o caso da fluorescência. A escala de tempo envolvida no espalhamento Raman é da ordem de femtosegundos (10^{-15} s), e isso implica que, pela relação de incerteza $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$, a energia do chamado estado virtual (ou intermediário) não precisa satisfazer o princípio de conservação de energia. Esse estado recebe este nome por não corresponder a nenhum dos estados estacionários da molécula. Na verdade o estado virtual é um auto-estado do sistema molécula + radiação.[3.6] Os mecanismos de espalhamento para o efeito Raman e Rayleigh podem ser esquematicamente representados conforme a Figura 3.9.

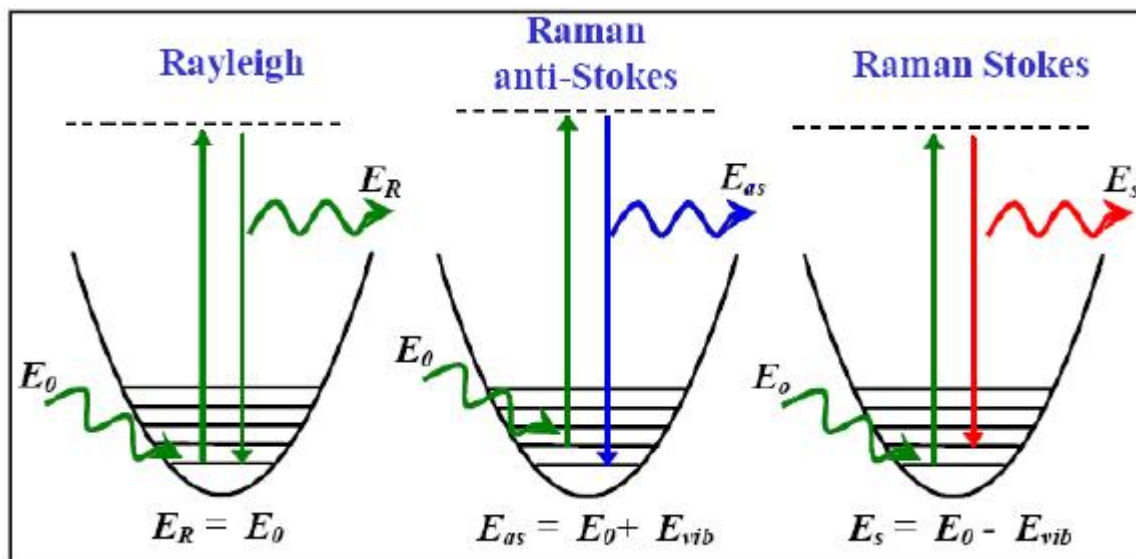


Figura 3.9 – Esquema representativo dos mecanismos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelásticos (Raman anti-Stokes e Stokes).[3.7]

No espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton incidente de energia $h\nu_0$ interage com a molécula já num estado vibracional excitado, levando-a a um estado vibracional intermediário (não necessariamente um nível energético próprio da molécula) e é espalhado com energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, onde ν_v é a diferença de energia entre os dois níveis vibracionais. No espalhamento Rayleigh, o fóton incidente e o espalhado apresentam os mesmos valores de energia, ou seja, o espalhamento é elástico e não fornece nenhum dado vibracional sobre a molécula. Já no espalhamento Raman Stokes o fóton incidente interage com a molécula em seu estado fundamental e é espalhado com energia $h(\nu_0 - \nu_v)$. Por apresentar intensidade relativamente maior do que o espalhamento anti-Stokes, na grande maioria das vezes os espectros Raman são obtidos na região do espalhamento Stokes. A frequência vibracional é obtida a partir da diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada.[3.5]

A montagem de Raman que segue abaixo corresponde à existente no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Biomédica do Departamento de Física da Universidade Vale do Paraíba (UNIVAP) onde foram realizadas as medidas de Raman nos conjuntos de amostras, detalhadas na seção 3.5. O espectrômetro Bruker RFS/100S utilizado para fazer as medidas de Raman a temperatura ambiente é mostrado na Figura 3.10.

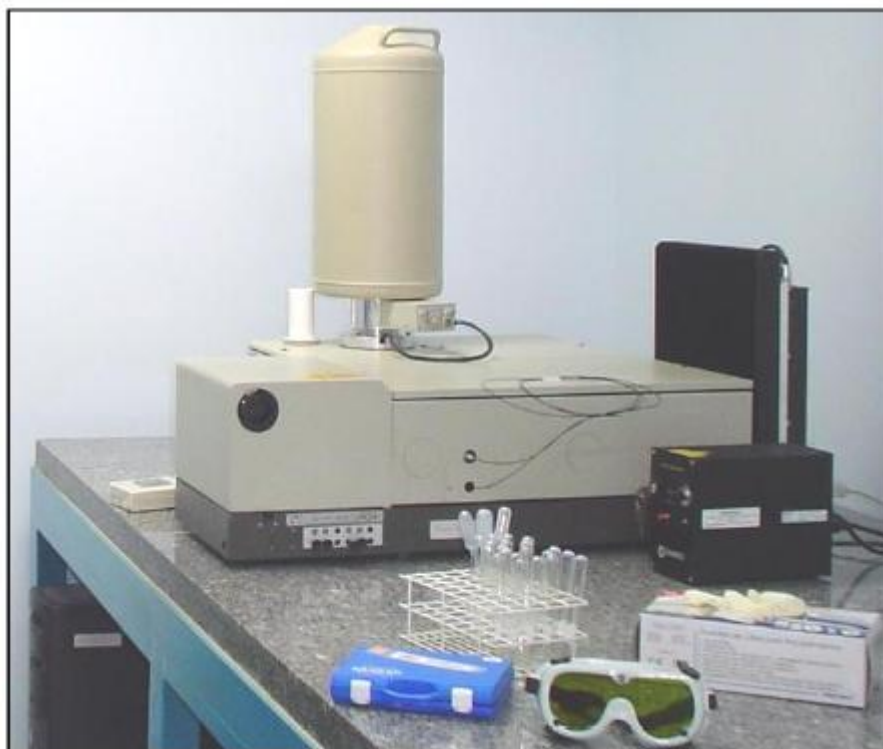


Figura 3.10 – Espectrômetro Bruker RFS/100S com excitação na linha 1064 nm de um laser Nd:YAG, 165 mW de potência de excitação na amostra.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Devido à maneira com que as imagens são criadas, imagens de MEV tem uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.[3.8]

O MEV consiste basicamente de uma coluna óptico-eletrônica, câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que provoca emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um lastro geometricamente similar.[3.9]

Na Figura 3.11 mostramos o desenho esquemático da coluna óptico-eletrônica do MEV. Na coluna óptico-eletrônica estão localizados o canhão de elétrons, que gera os elétrons primários (os elétrons são gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio e acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo que varia entre 0,2 kV a 30 kV), as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que promovem a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, as bobinas que fazem também as correções de astigmatismo e a lente objetiva, que o focaliza sobre a amostra. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários.

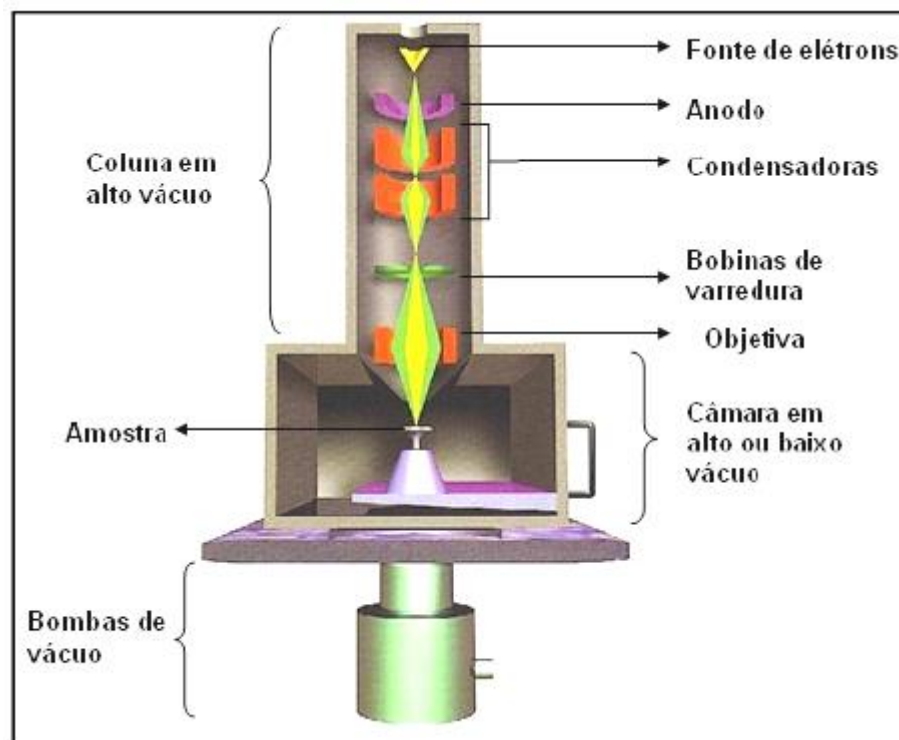


Figura 3.11 – Desenho esquemático da coluna do MEV.[3.10]

Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra ocorre uma série de interações que podem ser divididas em vários tipos, sendo os três mais importantes: retroespalhados, secundários e Auger. Na Figura 3.12 mostramos o volume de interação do feixe. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$. Essa profundidade é diretamente proporcional a magnitude da energia do feixe e inversamente proporcional ao número atômico dos átomos da amostra. Esta

região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

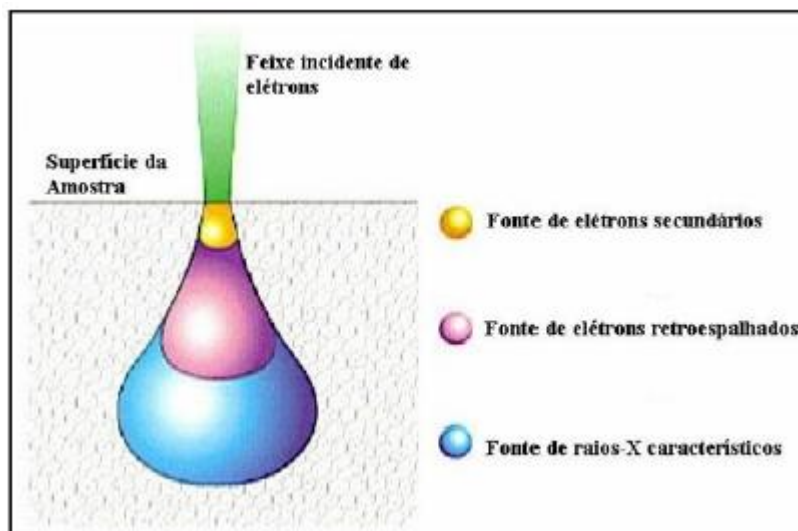


Figura 3.12 – Volume de interação.[3.10]

As medidas de microscopia eletrônica de varredura apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina.

3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS

Foram realizadas medidas da resistência e das curvas IxV dos dispositivos OLED mostrados no conjunto G. A resistência dos OLEDs foi medida com um multímetro de marca Keithley modelo 196 e as curvas IxV foram obtidas utilizando uma fonte de tensão programável Keithley modelo 220 no Laboratório de Física de Semicondutores do Instituto de Física da UFMG. Um programa feito em IBASIC permite a aquisição dos dados. Este programa controla a varredura da tensão ao mesmo tempo em que lê a corrente do dispositivo e armazena os dados. Através da curva IxV é possível identificar entre outros parâmetros a tensão de ativação do OLED.

3.7 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE POLÍMEROS

Na década de 90 a utilização do polímero conjugado poly(p-phenylenevinylene) (PPV) como meio ativo de dispositivos eletroluminescentes levou a uma revolução na aplicação destes polímeros na indústria optoeletrônica.[3.9] Contudo, o PPV é insolúvel em solventes orgânicos (THF, clorofórmio, xileno, etc.) limitando sua aplicabilidade. Este problema foi solucionado com a síntese dos derivados do PPV (MEH-PPV, BDMO-PPV, BEHP-PPV, etc.). Estes novos polímeros têm o mesmo esqueleto (*backbone*) que o PPV, mas com grupos laterais flexíveis ligados ao esqueleto, o que os torna solúveis em solventes orgânicos. Com isso abriu-se a possibilidade de se utilizar diversas técnicas para a fabricação de filmes finos poliméricos como *casting*, *dip-coating* e *spin-coating*.

Os filmes produzidos pela técnica *casting* são de processamento bastante simples. A solução polimérica é gotejada sobre o substrato que é colocado subsequente em uma estufa a vácuo. O vácuo feito lentamente garante uma maior homogeneidade ao processo. Os filmes feitos empregando a técnica *casting* não apresentam qualquer tipo de ordenamento molecular e observa-se uma razoável homogeneidade macroscópica que depende fortemente da concentração da solução espalhada e da taxa de evaporação do solvente.

A técnica de *dip-coating* consiste em mergulhar e retirar lentamente o substrato, com uma velocidade uniforme, de um recipiente contendo o polímero em solução. O processo de *dip-coating* pode ser separado em três estágios: imersão; tempo de espera e retirada. Na imersão o substrato é imerso na solução polimérica a uma velocidade constante. O tempo de permanência é o tempo em que o substrato permanece imerso e imóvel na solução, permitindo que a camada de polímero possa se aderir ao substrato. A retirada é feita em velocidade constante e a espessura do filme depende da velocidade.

A técnica de *spin-coating* se tornou o método padrão de produzir filmes finos de alta qualidade para diferentes aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Esta técnica consiste em gotejar uma solução usando uma seringa, proveta ou micro-pipeta sobre um substrato e submetê-lo a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução. São controladas a velocidade e o tempo de deposição do polímero. Durante a rotação, a força centrífuga impulsiona a solução para as bordas do substrato. A tensão superficial e as forças viscosas promovem a retenção de uma película de

filme sobre o substrato. As principais características do filme polimérico obtido por *spin-coating* são a uniformidade na espessura e a ausência de defeitos mecânicos. Na Figura 3.13 mostramos o processo de deposição pela técnica *spin-coating*.

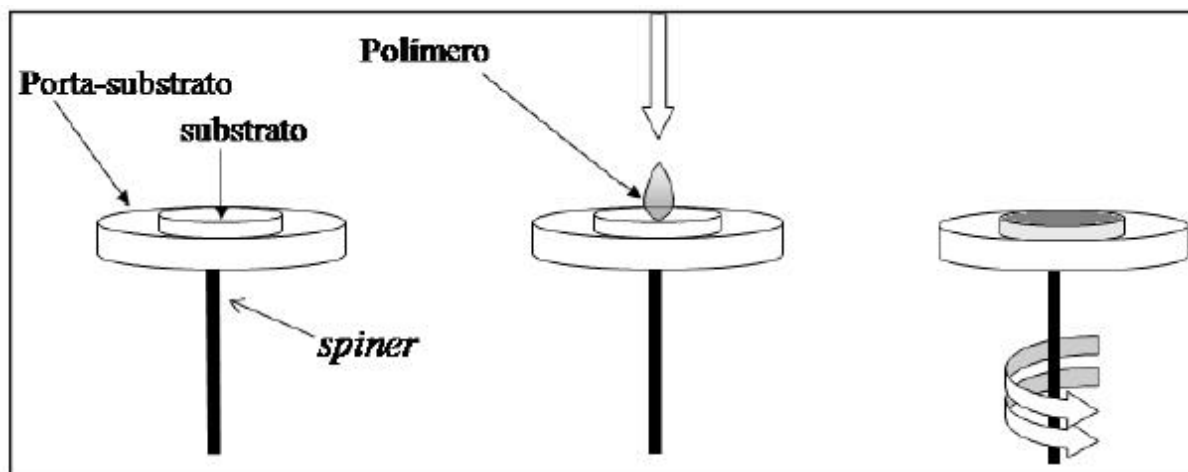


Figura 3.13 – Técnica de *spin-coating*.

A técnica *spin-coating* é utilizada em muitas aplicações onde a superfície do substrato ou objeto devem ser recobertas com finas camadas de material. A técnica permite obter filmes homogêneos com espessura da ordem de nanômetros e com ótima qualidade óptica.

3.8 POLÍMEROS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

Neste trabalho estudamos dois derivados do poli(1,4-parafenileno-vinileno) (PPV), o poli[2-metóxi-5-(2'-etilhexiloxi)1,4-parafenileno-vinileno] (MEH-PPV) e o poli[2,5-bis(3',7'-dimetiloxiloxi)1,4-parafenileno-vinileno] (BDMO-PPV). Ambos são homopolímeros, pois apresentam uma única unidade repetitiva em sua cadeia. O esqueleto (*backbone*) é composto de grupo fenil ligado a um vinil (idêntico a um PPV) e ambos possuem dois radicais. O BDMO-PPV tem dois radicais iguais tipo dimetiloxiloxi e o MEH-PPV tem um radical tipo metil e outro tipo 2-etilhexiloxi.[3.11] Na Figura 3.14 mostramos a estrutura química destes polímeros conjugados.

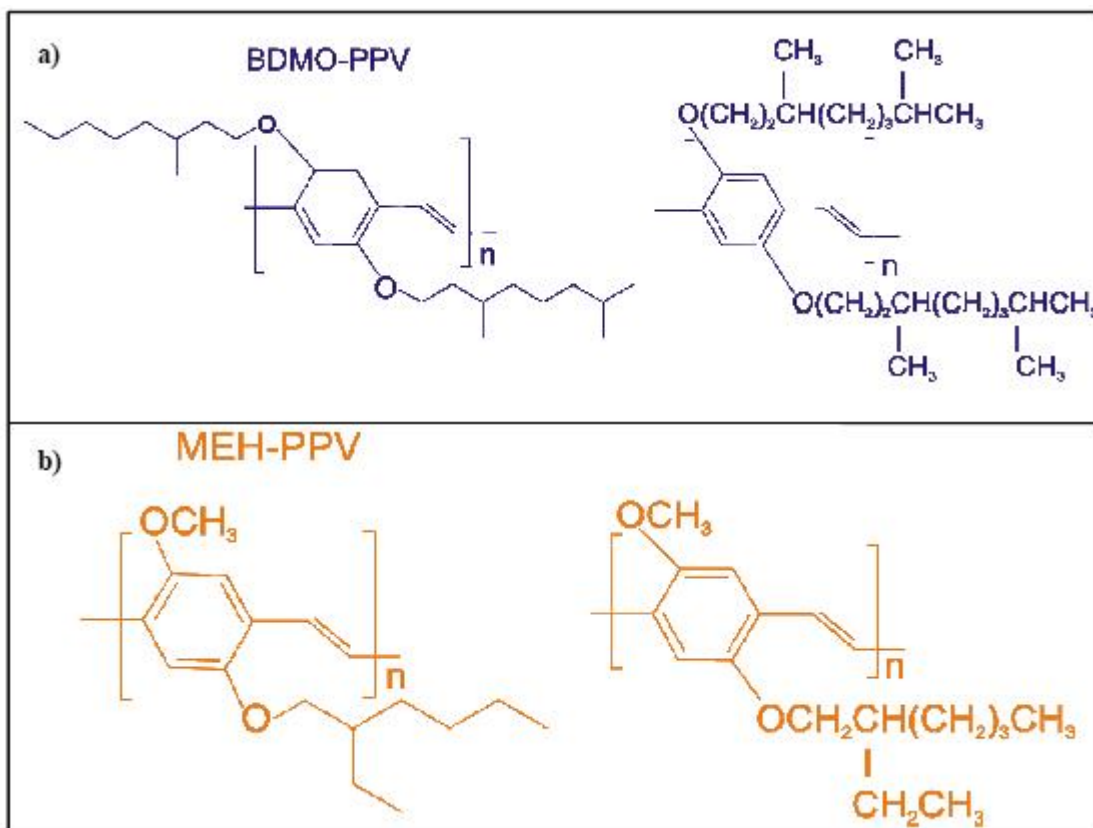


Figura 3.14 – Estrutura química do a) BDMO-PPV e do b) MEH-PPV.

Na Figura 3.15 mostramos os diagramas de energias do MEH-PPV e do BDMO-PPV. O diagrama de nível de energia do MEH-PPV foi proposto por Chang e colab.[3.12] Através de medidas de voltametria cíclica foi possível estimar o potencial de ionização do polímero, que é equivalente a energia do LUMO, 3,2 eV. A energia do HOMO (5,3 eV) foi estimada através da soma da energia LUMO e da energia de *gap* (2,1 eV) medida por eletroquímica. O diagrama de nível de energia do BDMO-PPV foi proposto por Wantz e colab.,[3.13] estimando-se a energia do LUMO em 2,9 eV e a do HOMO em 5,1 eV.

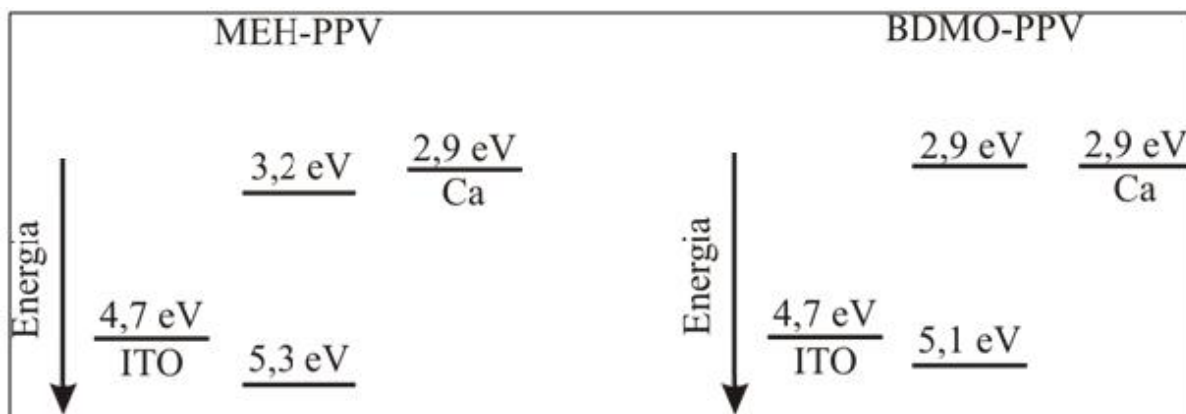


Figura 3.15 – Diagramas de níveis de energia do MEH-PPV e BDMO-PPV. Para efeito de comparação incluímos a função trabalho do ITO e do Ca.

Na Figura 3.16 mostramos os espectros de absorção do MEH-PPV e do BDMO-PPV obtidos por S. M. Chang e colab.[3.11] e os espectros de fotoluminescência (10 K) e absorção (300 K) do MEH-PPV obtidos por Marletta e colab.[3.14] o espectro de eletroluminescência do BDMO-PPV obtido por Wantz e colab..[3.15]

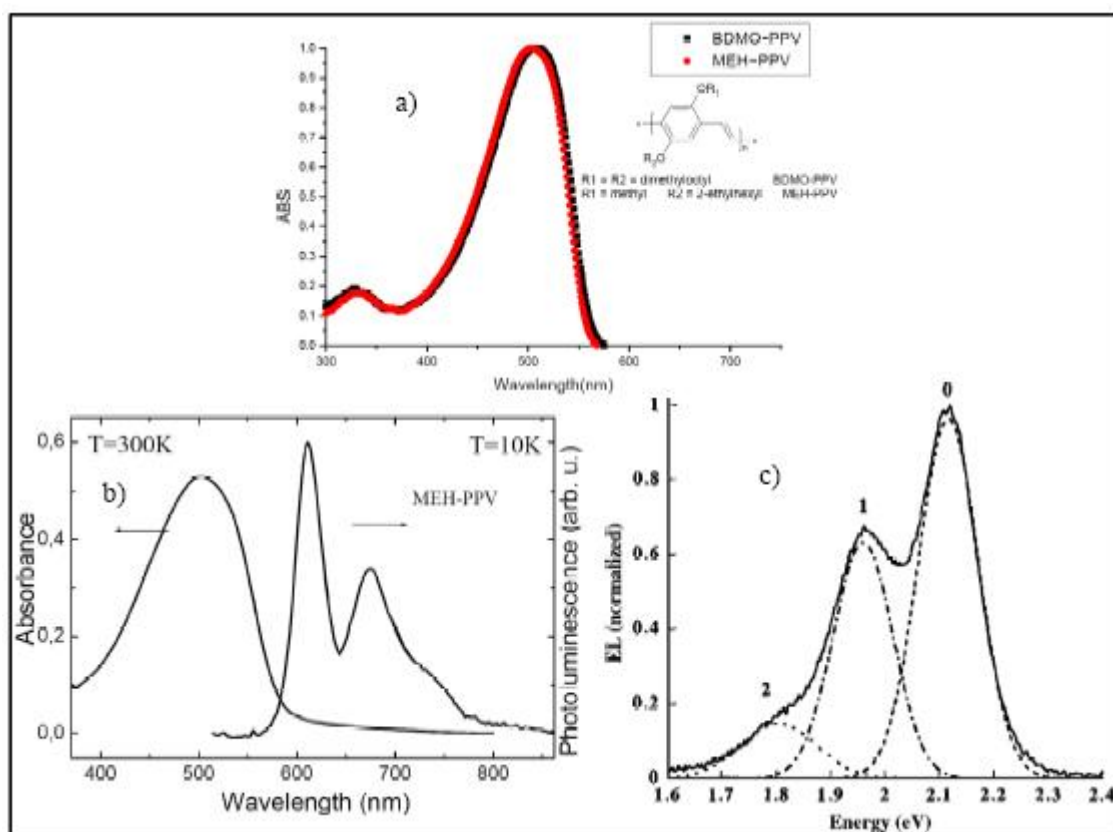


Figura 3.16 – Espectros de a) absorção do BDMO-PPV e MEH-PPV,[3.11] b) absorção e fotoluminescência do MEH-PPV,[3.14] c) eletroluminescência do BDMO-PPV.[3.15]

O máximo de absorção do MEH-PPV e do BDMO-PPV estão em 503 nm (2,47 meV) e 508 nm (2,44 eV), respectivamente. O espectro de PL do MEH-PPV a 10 K apresenta três picos característicos: o pico puramente eletrônico em 608 nm (2,04 eV), o pico referente a primeira banda vibrônica em 674 nm (1,84 eV) e o referente a segunda banda vibrônica em 724 nm (1,71 eV). O espectro de eletroluminescência do BDMO-PPV obtido por Wantz e colab.[3.15] à temperatura ambiente apresenta os três picos característicos dos derivados do PPV: o pico puramente eletrônico em $\sim 2,11$ eV (587,6 nm), o pico referente a primeira banda vibrônica em $\sim 1,96$ eV (632,6 nm) e o referente a segunda banda vibrônica em $\sim 1,80$ eV (688,8 nm). O *Stokes shift*, diferença entre o máximo de absorção e o máximo de PL, para o MEH-PPV é ~ 77 nm (342 meV), do BDMO-PPV ~ 80 nm (330 meV) e do BEH-PPV é de $\sim 47,1$ nm (182 meV).[3.15] Verifica-se assim que o *Stokes shift* de materiais orgânicos é bem maior que o encontrado em materiais inorgânicos que é de poucos meV. Em poços quânticos de InGaAs/GaAs, por exemplo, é de 3,1 meV.[3.16]

Na Figura 3.17 é apresentado o espectro Raman, redigitalizado do artigo de Wantz e colab. [3.15] do polímero conjugado derivado do PPV, BDMO-PPV que, segundo o mesmo autor, é semelhante ao espectro de MEH-PPV obtido nas mesmas condições experimentais.

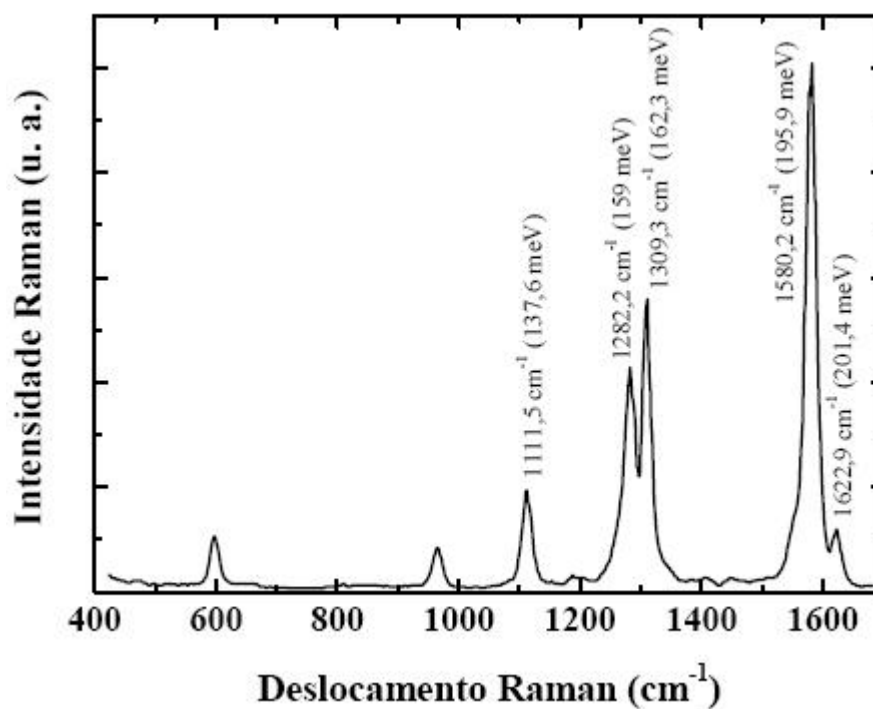


Figura 3.17 – Espectro Raman do BDMO-PPV obtido à temperatura ambiente (300 K) por Wantz e colab. com um microespectrômetro confocal Labram e fonte de excitação em 752,42 nm.[3.15]

O espectro de Raman obtido por Wantz e colab. [3.15] com picos intensos em $1111,5 \text{ cm}^{-1}$, $1282,2 \text{ cm}^{-1}$, $1309,3 \text{ cm}^{-1}$ e $1580,2 \text{ cm}^{-1}$ é quase idêntico ao obtido por Oliveira e colab.[3.16] para o derivado do PPV, o BEH-PPV. Na Tabela 3.6 apresentamos a atribuição modos vibracionais, atribuídos por tentativa, obtidos pela técnica Raman a $T = 300 \text{ K}$ para o MEH-PPV conforme pode ser visto no espectro da Figura 3.17.

Tabela 3.2 – Atribuição dos modos vibracionais obtidos por Raman com um microespectrômetro confocal Labram e fonte de excitação em $752,42 \text{ nm}$ para o MEH-PPV.[3.15]

Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{meV})$
$\nu(\text{C}=\text{C})$ do grupo vinil	1622,9	201,4
$\nu(\text{C}-\text{C})$ do anel fenílico	1580,2	195,9
$\nu(\text{C}=\text{C}) + \beta(\text{C}-\text{H})$ do grupo vinil	1309,3	162,3
$\nu(\text{C}-\text{C})$ entre anéis	1282,2	159,0
$\nu(\text{C}-\text{C}) + \beta(\text{C}-\text{H})$ do anel fenílico	1111,5	137,8

ν = Estiramento; β = Dobramento angular

3.9 AMOSTRAS

As amostras analisadas neste trabalho estão divididas em conjuntos:

3.9.1 Conjunto A – MEH-PPV sobre Vidro (BK7)

Este conjunto é composto das primeiras amostras adquiridas pelo Grupo de Óptica e Optoeletrônica (GOO) da Universidade Estadual de Londrina – UEL. Elas foram doadas pelo prof. L. A. Cury da UFMG e foram preparadas durante seu pós-doutorado na University of California at Santa Barbara, UCSB, Califórnia, USA. As amostras foram preparadas pela técnica de *spin-coating*, com concentração de 10 mg/ml de MEH-PPV em xileno sobre substratos de vidros com uma taxa de rotação diferente para cada amostra, amostra A300 = 300 rpm , amostra A1000 = 1000 rpm e amostra A4000 = 4000 rpm .

As medidas de fotoluminescência com variação da temperatura realizadas na amostra A1000 foram feitas com a amostra presa a um porta-amostras dentro de um criostato sob vácuo. O porta-amostras fica em contato com um dedo frio refrigerado por um circuito fechado de He. Considerando a péssima condutividade térmica do vidro, é de se esperar que não haja um bom contato térmico entre o dedo frio e o filme polimérico. Sendo assim, o sensor de temperatura foi posto sobre o filme, com a intenção de se obter uma leitura mais adequada de sua temperatura. A mais baixa temperatura do filme verificada com esta configuração foi de 130 K, mesmo com o dedo frio sendo refrigerado até 10 K (o limite inferior de temperatura obtido com o sistema de circuito fechado de He empregado nestas medidas). O problema da variação da temperatura do filme foi solucionado utilizando-se um substrato de cobre (Conjunto B), assim garante-se a temperatura do filme. No caso das medidas com variação da temperatura realizadas em filmes sobre vidro, o problema foi parcialmente resolvido intercalando-se o substrato com o filme entre o porta-amostras e uma lâmina de cobre, que é presa ao porta-amostras, e contém um orifício por onde realiza-se as medidas de PL.

3.9.2 Conjunto B – MEH-PPV sobre Cobre

Este conjunto é composto por uma amostra, preparada no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG pelo prof. L. A. Cury. Ela foi preparada pela técnica de *spin-coating* com concentração de 10 mg/ml de MEH-PPV em clorofórmio sobre substrato de cobre. O substrato foi polido e depois colocado no ultrassom por 20 min. em acetona, por 20 min. em álcool isopropílico e por 10 min. em água deionizada e seco com N₂ após cada etapa. Antes da deposição da solução polimérica foi depositado por *spin-coating* o reagente químico hexametildisilazano, do inglês, *hexamethyldisilazane* (HMDS) utilizado para melhorar o espalhamento do polímero sobre o metal. A velocidade de rotação do *spinner* foi de 2500 rpm por 30 s para a deposição do HMDS e 1000 rpm por 180 s para a deposição da solução polimérica. A espessura do filme é da ordem de 140 nm.

3.9.3 Conjunto C – MEH-PPV e BDMO-PPV sobre Vidro (BK7)

Este conjunto é composto pelas amostras de MEH-PPV e BDMO-PPV sobre vidro (BK7). Elas foram preparadas pelo autor deste trabalho no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG durante um estágio realizado de setembro a novembro de 2006, com o auxílio dos estudantes de iniciação científica e pós graduação Ive Silvestre e Marcelo Valadares, respectivamente. Os substratos foram colocados no ultrassom por 20 min. em acetona, por 20 min. em álcool isopropílico e por 10 min. em água deionizada e por fim secos com N₂. Os filmes foram preparados por *spin-coating* com concentração de 6 mg/ml de MEH-PPV e BDMO-PPV em clorofórmio e xileno, respectivamente. A velocidade de rotação do *spinner* foi de 1000 rpm por 180 s para a deposição da solução polimérica. Medidas realizadas na UFMG em um microscópio de força atômica (AFM) da Veeco Instruments Nanoscope IV MultiMode SPM mostraram que a espessura destes filmes é da ordem de 70 nm.

3.9.4 Conjunto D – BDMO-PPV sobre metal

Este conjunto é composto pelas amostras de BDMO-PPV sobre metal. Elas foram preparadas pelo autor deste trabalho no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG durante um estágio realizado de setembro a novembro de 2006, com o auxílio dos estudantes de iniciação científica e pós graduação Ive Silvestre e Marcelo Valadares, respectivamente. Os substratos foram colocados no ultrassom por 20 min. em acetona, por 20 min. em álcool isopropílico e por 10 min. em água deionizada e por fim secos com N₂. Os filmes foram preparados por *spin-coating* com concentração de 6 mg/ml de BDMO-PPV em xileno de pureza analítica (PA). Antes da deposição da solução polimérica foi depositado por *spin-coating* o reagente químico hexametildisilazano (HMDS) utilizado para melhorar o espalhamento do polímero sobre o metal. A velocidade de rotação do *spinner* foi de 2500 rpm por 30 s para a deposição do HMDS e 1000 rpm por 180 s para a deposição da solução polimérica. Medidas realizadas na UFMG em um microscópio de força atômica (AFM) marca XXX modelo YYY mostraram que a espessura destes filmes é da ordem de 70 nm. Para efeito de comparação fizemos alguns filmes sem HDMS e verificamos que o uso

deste reagente não traz nenhum efeito sobre as propriedades ópticas dos filmes. Na Tabela 3.3 listamos as amostras de BDMO-PPV sobre metal.

Tabela 3.3 – Amostras de BDMO-PPV sobre metal.

Polímero	Solvente	Concentração	Substrato	HMDS
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Prata	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Zinco	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Cobre	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Alumínio	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Níquel	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Cromo	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Níquel	
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Cromo	
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Estanho	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Chumbo	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Bronze	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Latão	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Inox 304	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Inox Brilhante	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Aço 1010	X
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Aço 1008	X
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Latão	
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Cobre	
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Inox 304	
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Prata	
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Nióbio	
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Nióbio	
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Nióbio	
BDMO-PPV	Xileno	7 mg/ml	Alumínio	

3.9.5 Conjunto E – MEH-PPV e BDMO-PPV sobre Têxteis

Este conjunto é composto pelas amostras de MEH-PPV e BDMO-PPV sobre têxteis. Elas foram preparadas pelo autor deste trabalho no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG durante um estágio realizado de setembro a novembro de 2006, com o auxílio dos estudantes de iniciação científica e pós graduação Ive Silvestre e Marcelo Valadares, respectivamente. Estes substratos não passaram por nenhum tipo de limpeza. Os filmes foram preparados por *spin-coating* com concentração de 6 mg/ml de MEH-PPV e BDMO-PPV em clorofórmio e xileno, respectivamente. Na Tabela 3.4 listamos as amostras de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre têxteis.

Tabela 3.4 – Amostras de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre têxteis.

Polímero	Solvente	Concentração	Substrato
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Lona Resinada
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Lona
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Couro Cru
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Couro Processado
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Nylon
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Jeans
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Lona Resinada
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Lona
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Couro Cru
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Couro Processado
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Nylon
MEH-PPV	Clorofórmio	6 mg/ml	Jeans

3.9.6 Conjunto F – BDMO-PPV sobre Celulose (madeira e papel)

Este conjunto é composto pelas amostras de BDMO-PPV sobre celulose, preparadas no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG pela estudante de mestrado, do prof. L. A. Cury, Ive Silvestre. A amostra de BDMO-

PPV/Papel foi preparada no mesmo laboratório, pelo prof. Ivan F. L. Dias. Estes substratos não foram submetidos a nenhum tipo de limpeza. Os filmes foram preparados por *spin-coating* com concentração de 6 mg/ml de BDMO-PPV em xileno (PA). Na Tabela 3.5 listamos as amostras de BDMO-PPV sobre celulose.

Tabela 3.5 – Amostras de BDMO-PPV sobre celulose.

Polímero	Solvente	Concentração	Substrato
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Garapera
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Cumarú
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Roxinho
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Cambará
BDMO-PPV	Xileno	6 mg/ml	Papel

3.9.7 Conjunto G – OLED de MEH-PPV e BDMO-PPV

Este conjunto é composto dos dispositivos OLEDs. Os OLEDs foram feitos pelo autor deste trabalho no Laboratório de Física de Semicondutores do Departamento de Física da UFMG durante um estágio realizado de setembro a novembro de 2006, com o auxílio da estudantes de iniciação científica Ive Silvestre. Os substratos empregados são de FTO (26 x 13 x 1 mm e 16 Ω/cm^2). O OLED tem a estrutura conforme a mostrada na Figura 3.18.

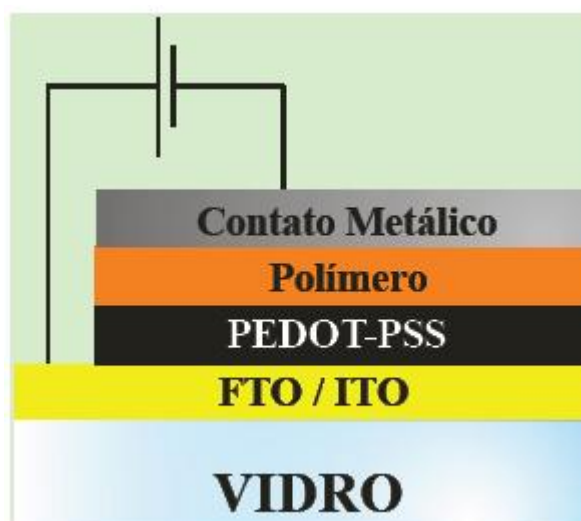


Figura 3.18 – Estrutura física do OLED.

O procedimento utilizado para a obtenção dos OLED's é descrito a seguir:

1) Pinta-se o substrato de FTO com esmalte (cor viva) deixando sem esmalte 12 mm para posterior corrosão. Na Figura 3.19 mostramos o substrato de FTO antes e depois de pintado com esmalte.

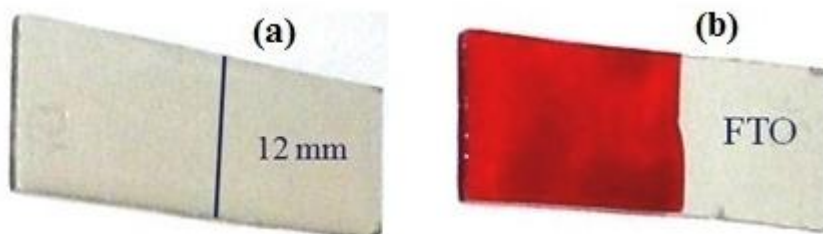


Figura 3.19 – Substrato de FTO antes (a) e depois (b) de pintado com esmalte.

2) Corroe-se o FTO da parte sem esmalte utilizando pó de zinco e HCl. Após a corrosão o substrato é limpo com acetona, álcool isopropílico e água deionizada durante 15 min. no ultrassom, para cada etapa. Na Figura 3.20 mostramos o substrato de FTO após a corrosão e limpeza.



Figura 3.20 – Substrato de FTO após a corrosão e limpeza.

3) Pinta-se 3 mm da parte do substrato com FTO com esmalte e deposita-se poli(3,4-etilenodioxítiofeno)/poli(estirenosulfonato) (PEDOT/PSS). A deposição é realizada por *spin-coating* a 3000 rpm por 30 s. Na Figura 3.21 mostramos o substrato de FTO preparado para a deposição de PEDOT/PSS.

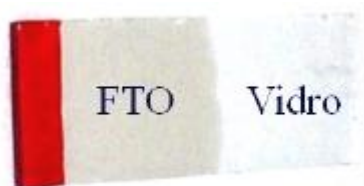


Figura 3.21 – Substrato de FTO depois de ser pintado para a deposição de PEDOT/PSS.

O PEDOT/PSS restante sobre o vidro é retirado com H₂O destilada. Após a remoção do PEDOT/PSS os substratos são colocados na estufa a 100° C por 30 min..

4) Deposita-se o polímero sobre o substrato com PEDOT/PSS já seco. Na Tabela 3.6 apresentamos o polímero utilizado, o nome das amostras e as velocidades de deposição do polímero. A aceleração e o tempo de deposição foram os mesmos para todos: 10000 rpm/s e 180 s.

Tabela 3.6 – Polímero, nome da amostra e velocidade de deposição.

Polímero	Amostra	Velocidade (rpm)
MEH-PPV	M1000a	1000
MEH-PPV	M1000b	1000
MEH-PPV	M700	700
BDMO-PPV	B1000a	1000
BDMO-PPV	B1000b	1000
BDMO-PPV	B700	700

5) Retira-se o polímero que restou sobre o vidro (10 mm) com acetona. Na Figura 3.22 mostramos o substrato de FTO após a deposição do polímero e a limpeza do excesso de polímero sobre o vidro.

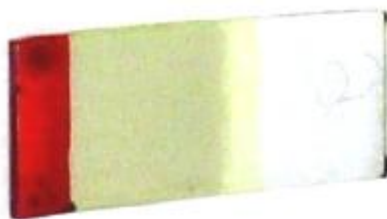


Figura 3.22 – Substrato de FTO após a deposição do polímero e a limpeza do excesso de polímero sobre o vidro.

6) Mede-se a absorção das amostras.

7) Deposita-se o metal injetor de elétrons sobre o polímero, no caso alumínio. O alumínio é depositado por evaporação na UFMG em uma evaporadora marca Balzers modelo BAE 205. A máscara utilizada e a amostra metalizada são mostradas na Figura 3.23. A espessura da camada de alumínio é de 100 nm, aproximadamente.

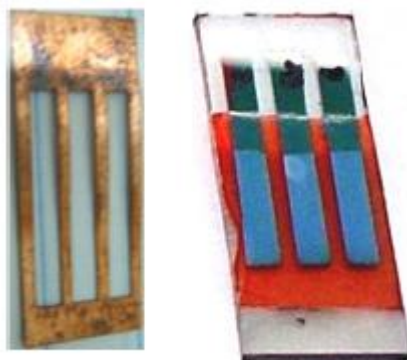


Figura 3.23 – Máscara e amostra metalizada.

8) Encapsulamento. Dentro da *glove-box* passa-se cola do tipo *epoxy* nas extremidades da camada ativa e coloca-se um pedaço de vidro de tamanho suficiente para cobrir a camada ativa. Na Figura 3.24 mostramos a camada ativa e o dispositivo OLED após encapsulado.



Figura 3.24 – Camada ativa e o dispositivo OLED após encapsulado.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 CONJUNTO A – MEH-PPV SOBRE VIDRO (BK7)

O conjunto A é composto das amostras de MEH-PPV depositado sobre vidro (BK7) em diferentes rotações. Na Figura 4.1 apresentamos os espectros de fotoluminescência normalizados das amostras A300 = 300 rpm, A1000 = 1000 rpm, e A4000 = 4000 rpm, à temperatura ambiente (300 K), com LASER de Ar⁺ na linha de 457,9 nm e intensidade de excitação de 1,7 mW/cm².

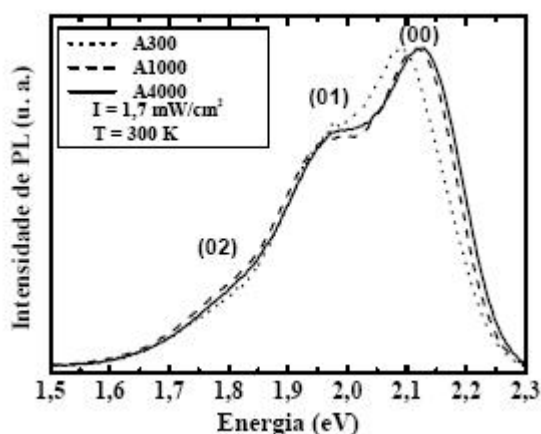


Figura 4.1 – Espectros de PL normalizado dos filmes de MEH-PPV sobre vidro, obtidos à temperatura ambiente ($T = 300$ K) e intensidade de excitação de $1,7$ mW/cm². A linha pontilhada representa o espectro de PL da amostra A300, a linha tracejada representa o espectro de PL da amostra A1000 e a linha sólida representa o espectro de PL da amostra A4000.

Os espectros de fotoluminescência mostrados na Figura 4.1 apresentam dois picos na região de alta energia e um ombro na região de baixa energia. O pico principal, (00), em 2,12 eV, está associado à transição puramente eletrônica, o segundo pico, (01), em 1,98 eV, está associado à primeira banda vibrônica, e o ombro, (02), em aproximadamente 1,78 eV, está associado à segunda banda vibrônica. Na amostra A300 (linha pontilhada) o pico (00) está um pouco deslocado para menor energia, de aproximadamente 30 meV, em relação ao pico equivalente da amostra A4000. Este comportamento está, possivelmente, relacionado à diminuição da espessura do filme e à melhora de sua homogeneidade em maiores rotações.

A homogeneidade do filme foi verificada através de medidas de fotoluminescência em três pontos diferentes de cada amostra à temperatura ambiente (300 K)

e sob mesma intensidade de excitação ($1,7 \text{ mW/cm}^2$). Os resultados para as três amostras são apresentados na Figura 4.2. Consideramos a posição 0 mm no centro da amostra; com valores > 0 mm acima do centro e com valores < 0 mm abaixo do centro. Apresentamos na Figura 4.2a as medidas realizadas no centro (linha sólida), a +6 mm do centro (linha pontilhada) e a -6 mm (linha tracejada) do centro da amostra A300. Na Figura 4.2b apresentamos as medidas realizadas no centro (linha sólida) e a -6 mm (linha tracejada) do centro da amostra A1000. Apresentamos na Figura 4.2c as medidas realizadas no centro, a 2 mm (linha pontilhada) e a 6 mm (linha tracejada) do centro da amostra A4000.

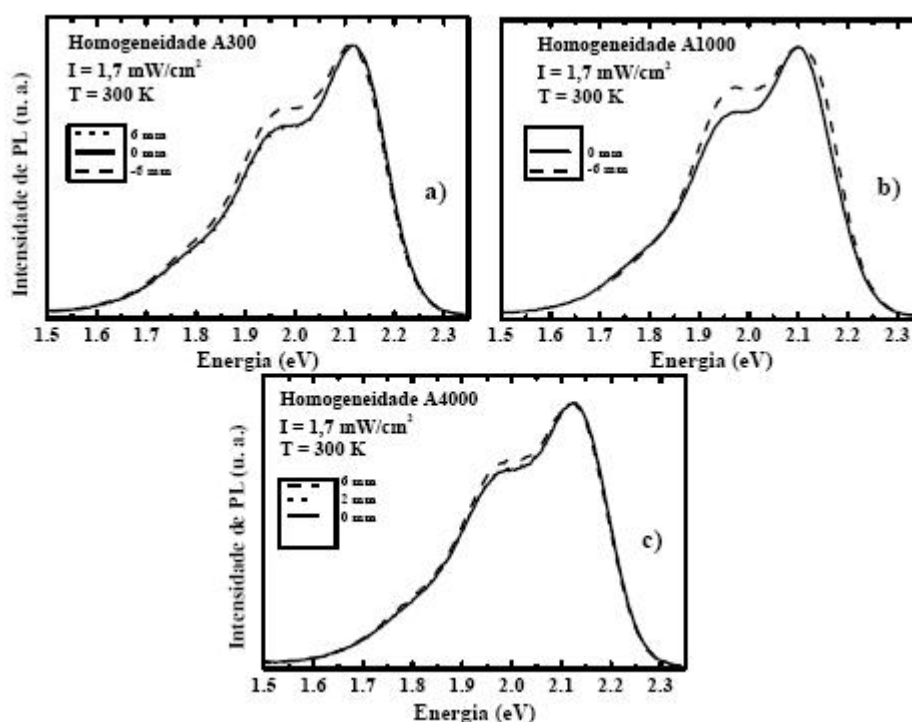


Figura 4.2 – Espectros de PL normalizados dos filmes de MEH-PPV sobre vidro à temperatura ambiente ($T = 300 \text{ K}$) e intensidade de excitação ($1,7 \text{ mW/cm}^2$) para o estudo da homogeneidade. a) Medidas realizadas na amostra A300. b) Medidas realizadas na amostra A1000. c) Medidas realizadas na amostra A4000. A posição das linhas (sólida, tracejada e pontilhada) dentro dos quadros a esquerda dos espectros representa a posição na amostra onde foram feitas as medidas de fotoluminescência.

A amostra que apresenta maior similaridade dos espectros nas diferentes posições é a A4000. Este é um resultado esperado uma vez que o aumento da velocidade de rotação na preparação dos filmes faz aumentar sua homogeneidade.

Na Figura 4.3 mostramos os espectros de fotoluminescência normalizados dos três filmes de MEH-PPV sobre vidro obtidos na posição central da amostra com intensidades de excitação variando de 1,7 a 9,2 mW/cm², à temperatura ambiente (300 K).

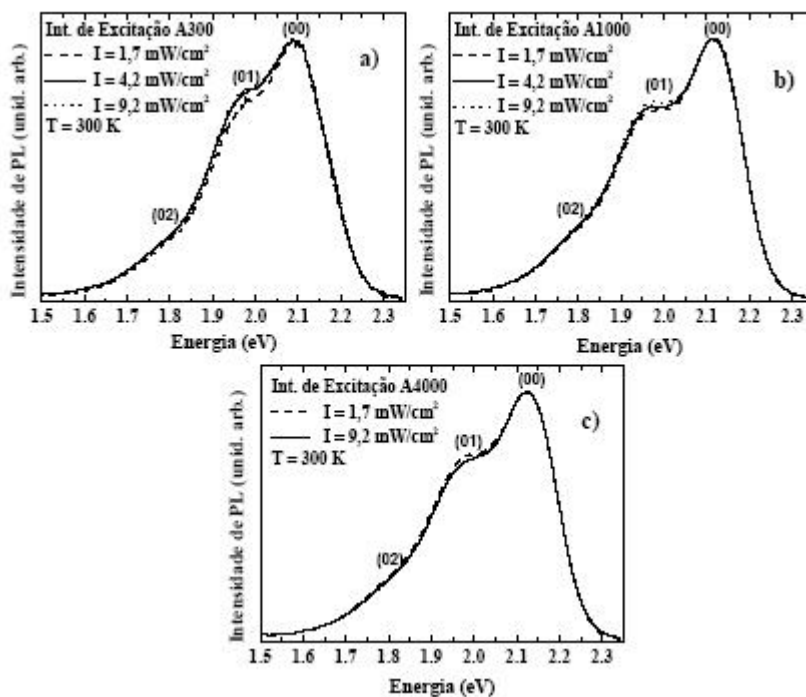


Figura 4.3 – Espectros de fotoluminescência normalizados dos filmes de MEH-PPV sobre vidro para diferentes intensidades de excitação à temperatura ambiente ($T = 300$ K). a) amostra A300, b) amostra A1000 e c) amostra A4000.

A variação da intensidade de excitação não influencia a posição do pico principal (00), pelo menos a 300 K. A variação da intensidade de excitação não altera a forma de linha de PL, exceto na amostra A300 em que a intensidade da banda (01) é um pouco menor em baixa potência. Com o aumento da potência ela estabiliza, possivelmente devido a saturação dos processos de decaimento radiativos que envolvem os modos vibracionais.

Apresentamos na Figura 4.4 as medidas de fotoluminescência realizadas na amostra A1000 no intervalo de temperatura de 130 K a 290 K, sob mesma intensidade de excitação (1,7 mW/cm²), no centro da amostra. Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

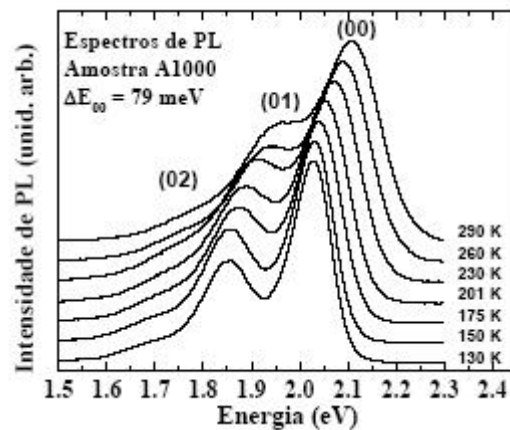


Figura 4.4 – Espectros de PL do filme de MEH-PPV sobre vidro, amostra A1000 (1000 rpm), para todas as temperaturas.

Podemos observar um deslocamento para maior energia do máximo dos picos com o aumento da temperatura, característico dos polímeros conjugados,[4.1] de aproximadamente 79 meV para o pico (00) no intervalo de 130 a 290 K. Os máximos das transições (00), (01) e (02), medidos a $T = 130$ K, têm energia de 2,029 eV, 1,85 eV e 1,68 eV, respectivamente.

O ajuste da forma de linha dos espectros de fotoluminescência foi realizado com o emprego de gaussianas, entretanto este procedimento apresenta problemas podendo levar a resultados pouco claros que prejudicam a análise do comportamento óptico do filme. Para mostrar isto utilizamos aqui dois procedimentos:

i) ajuste com três gaussianas sem parâmetros fixos. O programa de ajuste através de cálculos de mínimos quadrados encontra os melhores parâmetros para ajustar os dados experimentais com as três gaussianas. Este é o mesmo procedimento que o adotado por Zeng e colab.[4.1], Wantz e colab.[4.2] e Kong e colab.[4.3]. Apresentamos os resultados dos ajustes para três temperaturas (130 K, 201 K e 290 K) na Figura 4.5.

ii) ajuste com três gaussianas com dois parâmetros fixos. Fixamos o máximo das gaussianas 1 e 2 com a máxima energia das transições (00) e (01). A terceira gaussianas, que corresponde ao ombro no lado de menor energia, é trabalhada com os parâmetros livres. Apresentamos os resultados dos ajustes para três temperaturas (130 K, 201 K e 290 K) na Figura 4.6.

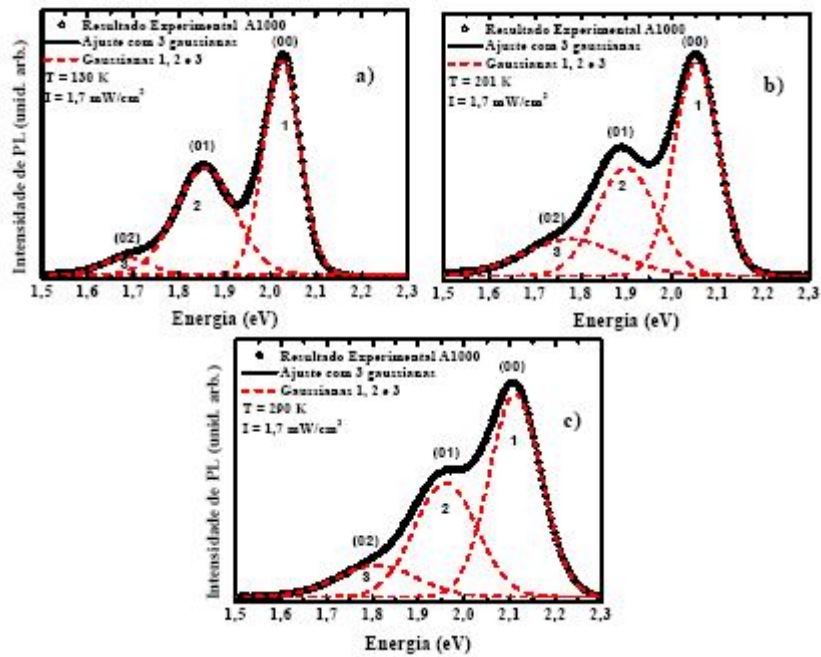


Figura 4.5 – Espectros de fotoluminescência da amostra A1000 nas temperaturas de 130 K, 201 K e 290 K e intensidade de excitação de $1,7 \text{ mW/cm}^2$ ajustados com três gaussianas sem parâmetros fixos.

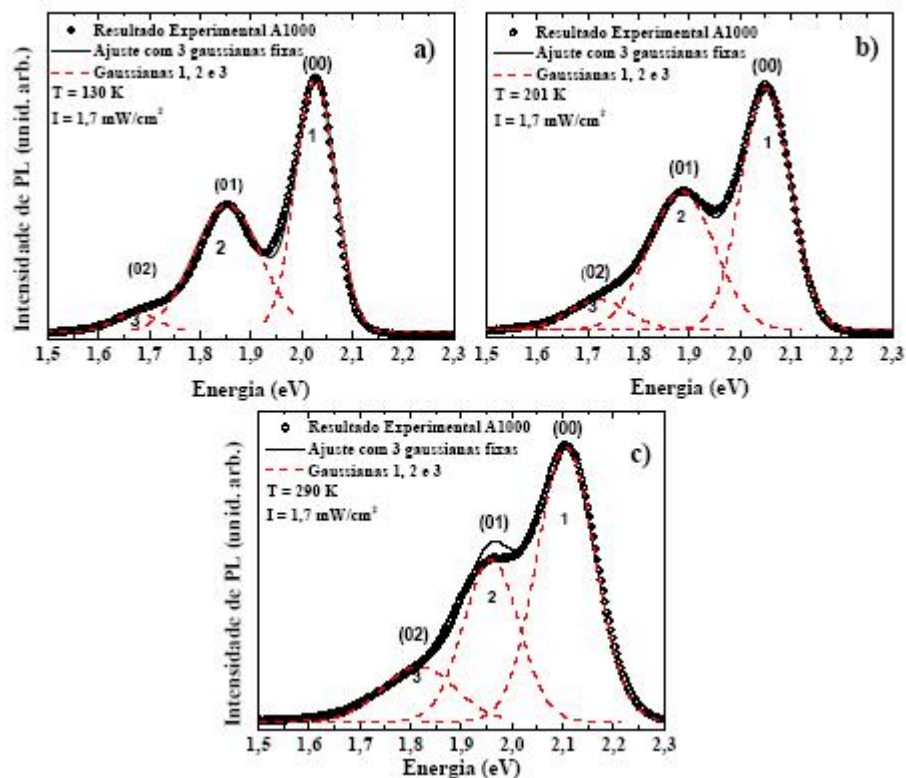


Figura 4.6 – Espectros de fotoluminescência da amostra A1000 nas temperaturas de 130 K, 201 K e 290 K e intensidade de excitação de $1,7 \text{ mW/cm}^2$ ajustados com três gaussianas com dois parâmetros fixos.

Usando o procedimento *i*) consegue-se um ótimo ajuste dos dados experimentais através do método de mínimos quadrados. Usando o procedimento *ii*) os máximos dos espectros de PL não coincidem com a curva resultante da sobreposição das três gaussianas, pois a sobreposição das caudas das gaussianas influencia muito a forma de linha de PL total. Optamos aqui pelo procedimento *ii*). Este procedimento, apesar de proporcionar um ajuste pior, é o que possibilita uma melhor compreensão dos processos físicos no material como veremos mais à frente pela análise do fator de Huang-Rhys em função da temperatura apresentado na Figura 4.10.

A variação da energia da transição puramente eletrônica (00) com a temperatura, o ajuste com a Eq. (2.49) e a variação do pico (01) com a temperatura são mostrados na Figura 4.7.

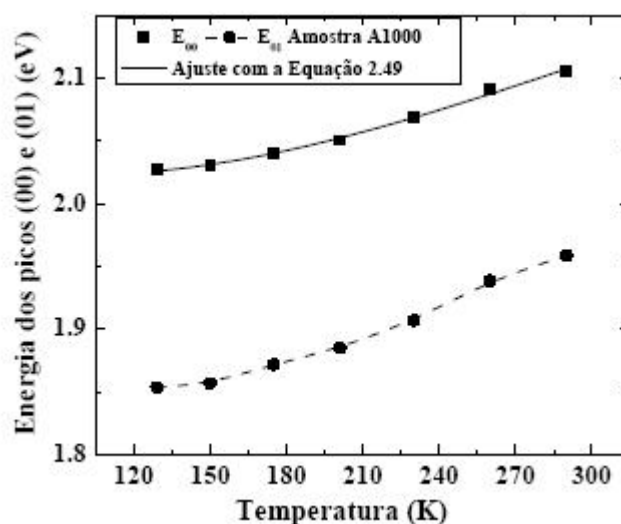


Figura 4.7 – Variação da posição dos picos (00) (quadrados sólidos) e (01) (círculos sólidos) de PL para o MEH-PPV com a temperatura. A linha sólida é o ajuste obtido com a Eq. (2.49) para os dados experimentais da posição em energia do pico (00). A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.

O deslocamento da transição puramente eletrônica e da primeira banda vibrônica no intervalo de temperatura analisado é de 79 meV e 105 meV, respectivamente. O deslocamento para maior energia do pico (00), induzido pelo aumento da temperatura, foi observado também no PPV e seus derivados em estudos de fotoluminescência. Yu e colab. [4.5] e Hagler e colab. [4.6] observaram no PPV uma variação de aproximadamente 55 meV e 60 meV nos intervalos de temperatura de 77 a 300 K e 80 a 300 K, respectivamente. Oliveira e colab. [4.7] encontraram um deslocamento de aproximadamente 50 meV para o BEH-PPV com a temperatura variando de 15 a 294 K. Quan e colab. [4.8] mediram um deslocamento de

60 meV para o pico (00) e de 120 meV para o pico (01) no MEH-PPV no intervalo de temperatura de 77 a 294 K. Estes autores interpretaram o fenômeno como resultado da diminuição do comprimento de conjugação efetivo devido aos movimentos torcionais que aumentam quando a temperatura aumenta. Tal efeito reduz a deslocalização dos elétrons π levando a um maior confinamento e, portanto, a um aumento da energia de transição.

O deslocamento da transição puramente eletrônica está de acordo com aquele encontrado por outros autores [4.9,4.10] e é previsto pela Eq. (2.49) através da linha sólida na Figura 4.7. Do ajuste, a energia que ativa o processo de quebra de conjugação obtida é $\varepsilon = 57,1$ meV. Este valor é maior que o encontrado para o BEH-PPV ($\varepsilon = 28$ meV).[4.7] Esta diferença pode, entretanto ser relacionada ao pequeno intervalo de temperatura em que o experimento foi realizado além das diferenças estruturais entre os polímeros. O valor de E_0 (o *gap* de energia extrapolado para $T = 0$ K) é de 2,021 eV, próximo do valor encontrado na literatura para MEH-PPV/ITO.[4.8] O valor de ΔE (E_1/n_0 , onde E_1 depende do material e n_0 é comprimento de conjugação em altas temperaturas) encontrado é 0,85 eV, bastante superior ao encontrado para o PPV que é de 0,40 eV [4.11] e para o BEH-PPV que é de 0,12 eV.[4.12] Esta grande diferença pode ser relacionada ao intervalo de temperatura relativamente pequeno de nossas medidas, qualidade da amostra e/ ou procedimento de ajuste.

A diferença de energia entre os picos (00) e (01), ou (01) e (02) obtida neste trabalho depende mais fortemente da temperatura do que a obtida por Wantz e colab..[4.2] Naquele trabalho eles realizaram medidas de eletroluminescência em MEH-PPV no intervalo de 80 a 350 K e obtiveram uma diferença de energia entre os picos quase constante com o aumento da temperatura; entretanto não apresentaram os dados experimentais de modo a permitir uma melhor comparação.

Na Figura 4.8 apresentamos a dependência da intensidade do pico (00) com a temperatura. A linha sólida é o ajuste dos dados experimentais com a Eq. (2.50).

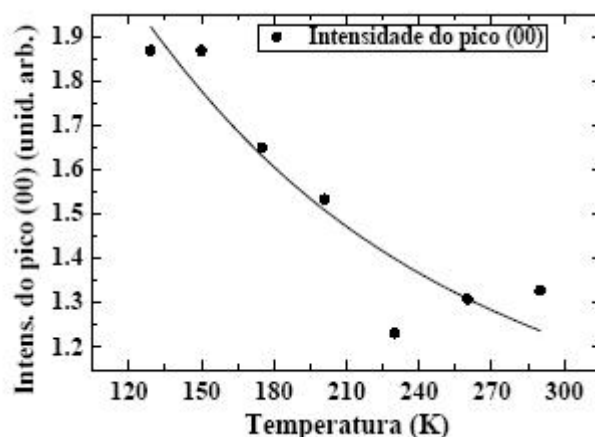


Figura 4.8 – Dependência da intensidade do pico (00) com a temperatura. A linha sólida é obtida ajustando os dados experimentais com a Eq. (2.50).

O aumento da intensidade da linha (00) com o decréscimo da temperatura mostra que existe uma supressão de vias não radiativas de relaxamento para o elétron excitado (ou éxciton). Quanto maior a temperatura, maior será a probabilidade de espalhamento por modos vibracionais da molécula. Assim, espera-se que a probabilidade de ocorrer a transição puramente eletrônica (pico (00) nos espectros de PL) decresça, o que leva a uma diminuição na intensidade da linha I_{00} . A redução da eficiência da emissão é uma consequência da ativação de canais não radiativos, provavelmente devido a processos multifônons. Essa redução é descrita pela Eq. (2.50). Através desta equação ajustamos a curva experimental e obtivemos uma energia de ativação dos processos de decaimento não radiativo (E_{at}) de 25,5 meV. Esta energia corresponde à altura da barreira de potencial que o elétron tem que vencer quando ativado termicamente no estado excitado para então decair não radiativamente através dos níveis vibracionais do estado fundamental. A altura da barreira E_{at} é proporcional ao valor do acoplamento elétron-fônon medido pelo fator Huang-Rhys S . O valor de E_{at} encontrado para o BEH-PPV é 30 meV.[4.12]

Na Figura 4.9 apresentamos a dependência da meia largura de linha a meia altura (HWHM) do pico de transição puramente eletrônico (00) com a temperatura, obtidas empregando os diferentes procedimentos de ajuste com as gaussianas sem parâmetros fixos, procedimento *i*) (círculos sólidos) e com as gaussianas com a intensidade e a posição fixas, procedimento *ii*) (quadrados vazios).

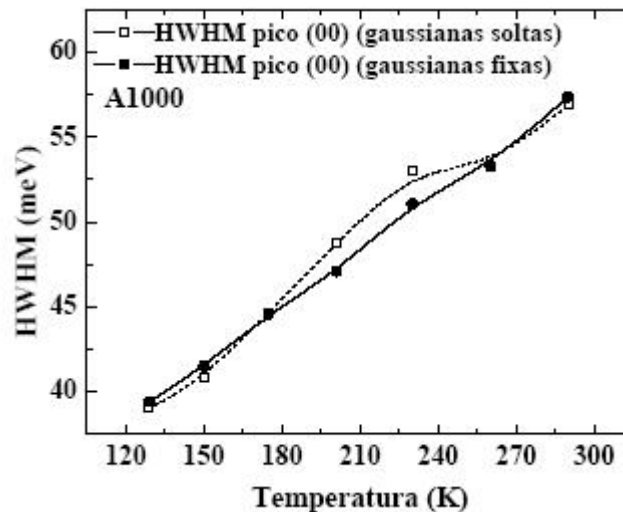


Figura 4.9 – Variação da meia largura de linha a meia altura do pico (00) com a temperatura obtida pelos dois procedimentos de ajuste com gaussianas livres (círculos sólidos) e com gaussianas fixas (quadrados vazios). As linhas sólida e tracejada são apenas guias para os olhos.

A largura de linha a meia altura aumenta com a temperatura de acordo com os processos de desordem térmica (alargamento homogêneo). A meia largura de linha a meia altura aumenta de 40 meV com o ajuste por gaussianas livres (39 meV para gaussianas fixas) em 130 K para 58 meV (56,7 meV para gaussianas fixas) em 290 K. Esta pequena diferença mostra que os procedimentos de ajuste não influenciam na meia largura de linha a meia altura. A variação do alargamento é de 18 meV com gaussianas livres (17,7 meV para gaussianas fixas).

Na Figura 4.10 mostramos a variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura usando os dois procedimentos citados anteriormente.

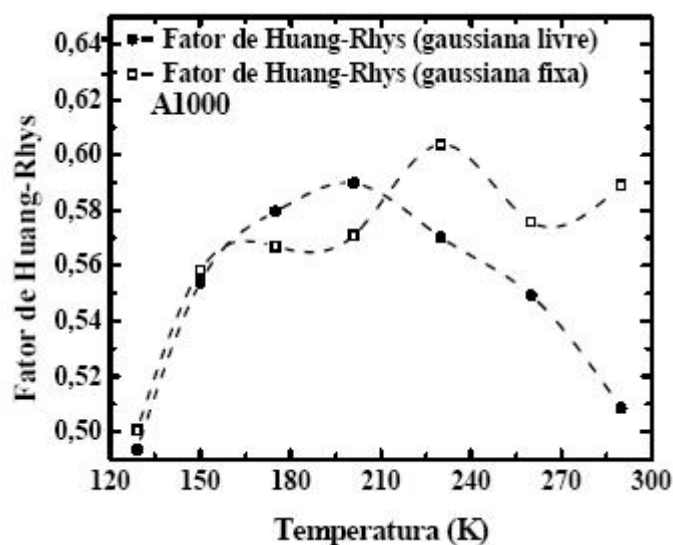


Figura 4.10 – Variação do fator Huang-Rhys com a temperatura. Os círculos cheios representam o fator Huang-Rhys com I_{01} e I_{00} obtidos pelo ajuste com gaussianas soltas e os quadrados vazios representam o fator Huang-Rhys com I_{01} e I_{00} obtidos com gaussianas fixas. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

A determinação do fator de Huang-Rhys utilizando a intensidade I_{01} e I_{00} , obtidas a partir dos ajustes com gaussianas que tiveram a intensidade e posição em energia fixas nos valores dos máximos das transições (01) e (00), está mais coerente com o encontrado na literatura [4.8] do que o obtido com os parâmetros do ajuste com três gaussianas sem parâmetros fixos. O ajuste do fator de Huang-Rhys com a Eq. (2.51) permite-nos encontrar o comprimento de conjugação em altas temperaturas (n_0), porém esta equação não ajustou os dados experimentais mostrados na Figura 4.10. No entanto, é importante salientar que este procedimento para calcular S ($S = I_{01}/I_{00}$) é utilizado quando se tem apenas um modo vibracional isolado o que, para o caso do MEH-PPV, deve ser considerado como uma primeira aproximação.

Outra maneira de se obter o comprimento de conjugação n é utilizar a Eq. (2.52) com os valores empíricos de a e b , iguais a 3,2 e 38, respectivamente, obtidos para o PPV.[4.5] A variação do comprimento de conjugação, encontrado através da Eq. (2.52), é mostrado na Figura 4.11.

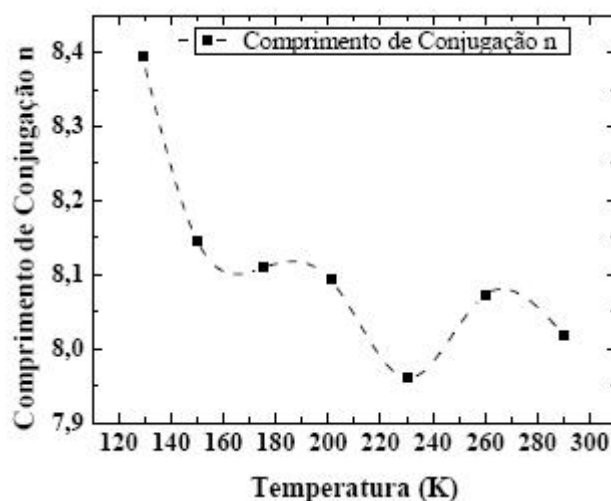


Figura 4.11 – Dependência do comprimento de conjugação calculado pela Eq. (2.52) com a temperatura. A linha tracejada é um guia para os olhos.

O comprimento de conjugação encontrado (8,0 – 8,4) ficou próximo do encontrado na literatura para o PPV,[4.1] $n = 7$, utilizando a Eq. 2.48. Para o BEH-PPV,[4.7] o valor encontrado para o comprimento de conjugação é $n = 13$, utilizando a Eq. (2.51). Estas diferenças estão relacionadas às diferenças entre os polímeros e sua processabilidade.

Em resumo, os resultados obtidos mostram um deslocamento para o azul (*blueshift*) da energia de transição de PL dos picos (00), (01) e (02) com o aumento da temperatura, típico dos polímeros conjugados. Este deslocamento na PL é explicado pelo aumento do comprimento de conjugação efetivo (n) com a diminuição da temperatura do filme devido a supressão da desordem térmica. A comparação da homogeneidade dos filmes com a velocidade de rotação em que foram preparados confirmou que filmes mais homogêneos são aqueles preparados em maior velocidade de rotação. Em baixas temperaturas, os espectros de PL da amostra A1000 (1000 rpm) mostram um pico estreito para a transição puramente eletrônica e uma série de bandas vibrônicas que revelam o acoplamento com diferentes modos vibrônicos. A dependência dos parâmetros (energia, largura de linha, intensidade) do pico (00) com a temperatura e seus ajustes nos deram uma boa visão do comportamento físico da amostra analisada. O ajuste dos espectros de PL com gaussiana leva a bons resultados se realizado fixando o máximo das gaussianas com a máxima energia das transições (00) e (01) e deixando a banda (02) livre. Ainda assim não possibilita uma análise sistemática dos parâmetros que envolvem a intensidade dos picos e os modos vibrônicos do polímero (como o fator Huang-Rhys), uma vez que, as bandas vibrônicas correspondem a diferentes modos de vibração o que não é considerado nos ajustes com

gaussianas. Temos pelo menos quatro modos vibracionais para o MEH-PPV ou BDMO-PPV conforme se pode verificar no espectro Raman mostrado na Figura 3.17 com energias na região correspondente à banda vibrônica (01). Um modelo de ajuste que considera os modos vibrônicos que compõem a banda vibrônica (01) foi proposto recentemente por Cury e colab. [4.4] e será utilizado no próximo conjunto de amostras onde estudaremos a fotoluminescência em função da temperatura em um intervalo maior de temperatura utilizando substrato de cobre.

4.2 CONJUNTO B – MEH-PPV SOBRE COBRE

O conjunto B é composto da amostra de MEH-PPV depositado sobre cobre. Na Figura 4.12 mostramos os espectros de PL do filme de MEH-PPV depositado sobre cobre no intervalo de temperatura de 13 a 297 K.

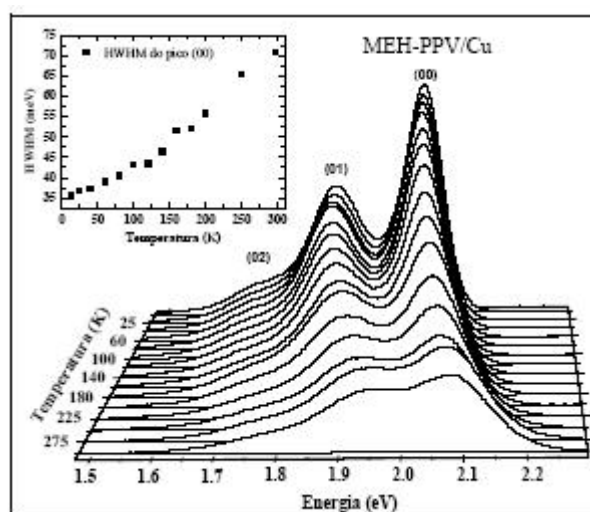


Figura 4.12 – Espectros de PL do filme de MEH-PPV depositado sobre cobre no intervalo de temperatura de 13 a 297 K. No detalhe mostramos a variação da meia largura de meia altura (HWHM) com a temperatura.

Os picos referentes à transição puramente eletrônica, (00), e à primeira, (01) e segunda, (02) banda vibrônica podem ser claramente vistos em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, as transições eletrônicas (00), (01) e (02) sofrem um deslocamento de 60, 110 e 83 meV, respectivamente, entre 13 e 297 K, e as intensidades dos picos diminuem. A dependência com a temperatura não é linear apresentando a forma de uma

função sigmóide. Este deslocamento para maior energia com o aumento da temperatura também foi observado nos estudos de PL de diferentes filmes poliméricos: no BEH-PPV,[4.7] é de 50 meV entre 10 e 300 K, no MEH-PPV/BDMO-PPV,[4.2] é de ~69/50 meV entre 80 e 300 K e no MEH-PPV,[4.8] é de ~60 meV entre 75 e 300 K. A meia largura de linha a meia altura (HWHM), do lado de maior energia, do pico puramente eletrônico (00) obtida diretamente do espectro de PL (ajuste com curvas gaussianas fixas) é mostrado no detalhe da Figura 4.12. A HWHM aumenta monotonicamente com a temperatura. A HWHM a $T = 13$ K é de aproximadamente 35 meV. Este valor é comparável a outros resultados encontrado na literatura: Quan e colab. [4.8] observaram uma HWHM de ~38 meV a 77 K no espectro de PL de um filme de MEH-PPV sobre ITO e Hagler e colab.[4.6] observaram uma HWHM de ~52,2 meV a 80 K no espectro de absorção de um filme *cast* de MEH-PPV. A separação entre os picos (00) e (01) diminui com o aumento da temperatura de 176,4 meV em 13 K para 125 meV em 297 K. No trabalho de Wantz e colab. [4.2] a separação entre os picos (00) e (01) é praticamente constante. Isto mostra consistência com a baixa dependência com a temperatura dos modos vibracionais do MEH-PPV obtidos por medida de Raman. Porém, Zeng e Ding,[4.1] observaram, para o PPV, uma variação na intensidade relativa dos picos de Raman em 1548 e 1626 cm^{-1} , e resultados de Oliveira e colab. [4.7] mostram um pequeno deslocamento para o vermelho (*redshift*) no pico de Raman mais intenso em 1579 cm^{-1} do BEH-PPV com o decréscimo da temperatura.

Na Figura 4.13 mostramos a dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico (00) (círculos vazios) e da intensidade integrada de PL (quadrados sólidos) do filme de MEH-PPV sobre cobre. As linhas sólida e tracejada são os ajustes dos dados experimentais da energia e da intensidade integrada obtidos usando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente.

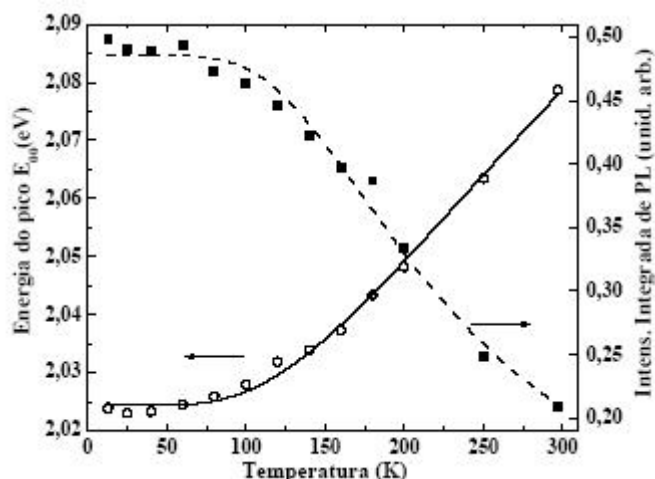


Figura 4.13 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico (00) (círculos vazios) e da intensidade integrada de PL (quadrados sólidos) do filme de MEH-PPV sobre cobre. As linhas sólida e tracejada são os ajustes dos dados experimentais da energia e da intensidade integrada obtidos usando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente.

O deslocamento para menores energias do pico puramente eletrônico e o aumento da intensidade integrada de PL com o decréscimo da temperatura estão ambos associados a redução da desordem térmica quando a temperatura diminui. A redução da desordem térmica faz com que aumente a extensão espacial da função de onda eletrônica e, portando, a deslocalização do elétron. Assim, o *blueshift* no pico puramente eletrônico com o aumento da temperatura pode estar associado ao aumento dos movimentos torsionais que diminuem o comprimento de conjugação.[4.5-4.7] O aumento da intensidade integrada de PL com o decréscimo da temperatura é interpretado como uma resposta à diminuição dos processos de decaimento não radiativos envolvendo elétrons excitados (ou éxcitons). Em altas temperaturas, aumenta a probabilidade de espalhamento de elétrons pelos modos vibracionais da molécula. Assim a probabilidade de ocorrer transição puramente eletrônica diminui, reduzindo a eficiência de emissão de PL com o aumento da temperatura.

Os dados experimentais da energia do pico (00) mostrado na Figura 4.13 foram ajustados com a equação empírica (2.49). Os valores dos parâmetros e ajuste obtidos foram: $E_0 = (2,0244 \pm 0,0005)$ eV; $\Delta E = (0,26 \pm 0,02)$ eV; e $\varepsilon = (40 \pm 2)$ meV. O ajuste da intensidade integrada de PL (linha tracejada) foi obtido da expressão de Arrhenius dada na Eq. (2.50). O aumento relativo da intensidade do pico 00 com o decréscimo da temperatura foi significativo, $I_{00}(13 \text{ K})/ I_{00}(297 \text{ K}) = 3.6$. A energia de ativação dos mecanismos não radiativos obtida do ajuste é $E_{at} = (54 \pm 4)$ meV. Esta energia corresponde à barreira de potencial que os elétrons excitados termicamente têm que vencer para decair não-

radiativamente por processos multifônons através dos níveis vibracionais do estado fundamental eletrônico. A altura da barreira é proporcional à interação elétron-fônon dada pelo fator de Huang-Rhys S . Para efeito de comparação, o valor de E_{at} para o BEH-PPV é de 30 meV.[4.12]

Na Figura 4.14 mostramos o fator de Huang-Rhys $S = I_{01}/I_{00}$ (círculos vazios) e o comprimento de conjugação calculado utilizando a Eq. (2.52) (quadrados sólidos) em função da temperatura.

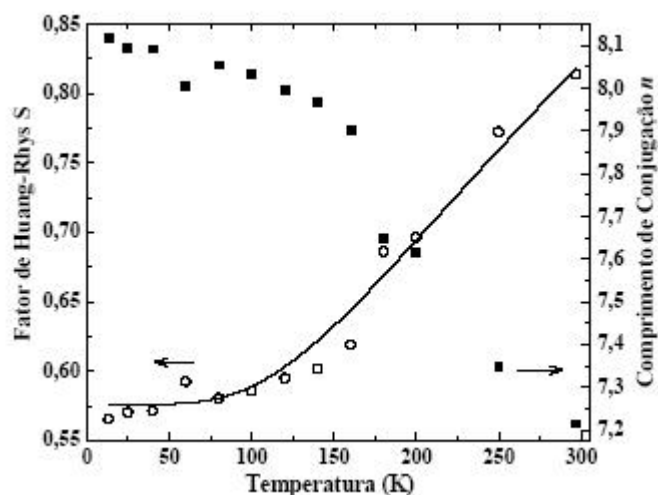


Figura 4.14 – Fator de Huang-Rhys $S = I_{01}/I_{00}$ (círculos vazios) e o comprimento de conjugação calculado utilizando a Eq. (2.52) (quadrados sólidos) em função da temperatura. A linha sólida é o ajuste da variação fator de Huang-Rhys com a temperatura utilizando a Eq.(2.51). A linha sólida é ajuste dos dados experimentais com a Eq. 2.47.

A dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys $S = I_{01}/I_{00}$ (círculos vazios) foi ajustada utilizando a Eq.(2.51). Os valores obtidos para os parâmetros de ajuste são: $a_{10} = 0,576 \pm 0,005$; $b_{10} = 7,6 \pm 1,1$; e $\varepsilon = 39 \pm 4$ meV. A energia característica (ε) responsável pelas mudanças conformacionais nas cadeias poliméricas obtida do ajuste tem o mesmo valor daquela obtida da expressão empírica para $E_{00}(T)$ dada pela Eq.(2.49), que é $\varepsilon = 40 \pm 2$ meV.

A pequena diferença entre o comprimento de conjugação no intervalo de temperatura estudado – $n = 8,1$ em 13 K e $n = 7,2$ em 297 K – pode estar relacionada a presença de defeitos que impõem um fator limitador para o decaimento por processos multifônons. Zeng e Ding, [4.1] encontraram resultados comparáveis para o PPV – $n(83 \text{ K}) = 7,1$ e $n(294 \text{ K}) = 5,0$ – usando a Eq. (2.52). Em baixas temperaturas ($T < 77 \text{ K}$), as torções moleculares e os modos vibracionais de baixa frequência que mudam a planaridade da cadeia

são menos ativos. Com isso, aumenta o comprimento de conjugação e a deslocalização eletrônica, e diminui o valor do fator de Huang-Rhys. O comprimento de conjugação obtido à temperatura ambiente, $n(297\text{ K}) = n_0 = 7,2$, permite-nos calcular o parâmetro E_1 . Utilizando a Eq. 2.45, obtém-se $E_1 = \Delta E x n_0 = 1,88 \pm 0,15\text{ eV}$.

A variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura foi obtida através do cálculo da razão entre a intensidade da primeira banda vibrônica e a intensidade do pico puramente eletrônico $S = I_{01}/I_{00}$. Porém, essa descrição baseada na razão I_{01}/I_{00} é adequada apenas no caso de termos modos vibracionais isolados. A primeira banda vibrônica (01) é composta por vários modos vibracionais que estão acoplados aos níveis eletrônicos, e as intensidades relativas destas emissões podem variar com a temperatura. O espectro Raman do BDMO-PPV, que é muito semelhante ao do MEH-PPV,[4.2] tem vários modos vibracionais ($\hbar\omega_j$) que podem ser ativos na região da primeira banda vibrônica. Nesta região o estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil em $1111,5\text{ cm}^{-1}$ (136,7 meV), o estiramento C-C inter-anéis em $1282,2\text{ cm}^{-1}$ (159 meV), o estiramento C=C acoplado ao dobramento C-H do grupo vinil em $1309,3\text{ cm}^{-1}$ (162,3 meV) e o estiramento C-C do anel fenil em $1580,2\text{ cm}^{-1}$ (195,9 meV) são os mais intensos.

Uma análise mais sistemática do fator de Huang-Rhys pode ser feita simulando a forma de linha total de PL por uma progressão de Franck-Condon de ordem zero do pico puramente eletrônico $I_0(E)$. Desta maneira, é possível avaliar o fator de Huang-Rhys para cada modo vibracional que contribui para a formação das bandas vibrônicas.[4.4] Isto pode ser feito ajustando os espectros de PL com a Eq. 2.51 proposta por Cury e colab..[4.4]

Na Figura 4.15 mostramos três espectros de PL do filme de MEH-PPV sobre cobre em três temperaturas diferentes (13, 120 e 297 K) ajustados pela Eq. (2.55), e a energia dos modos vibracionais (ν_1, ν_2, ν_3 e ν_4), retirada do espectro Raman obtido por Wantz e colab.,[4.2] em relação a energia do pico puramente eletrônico.

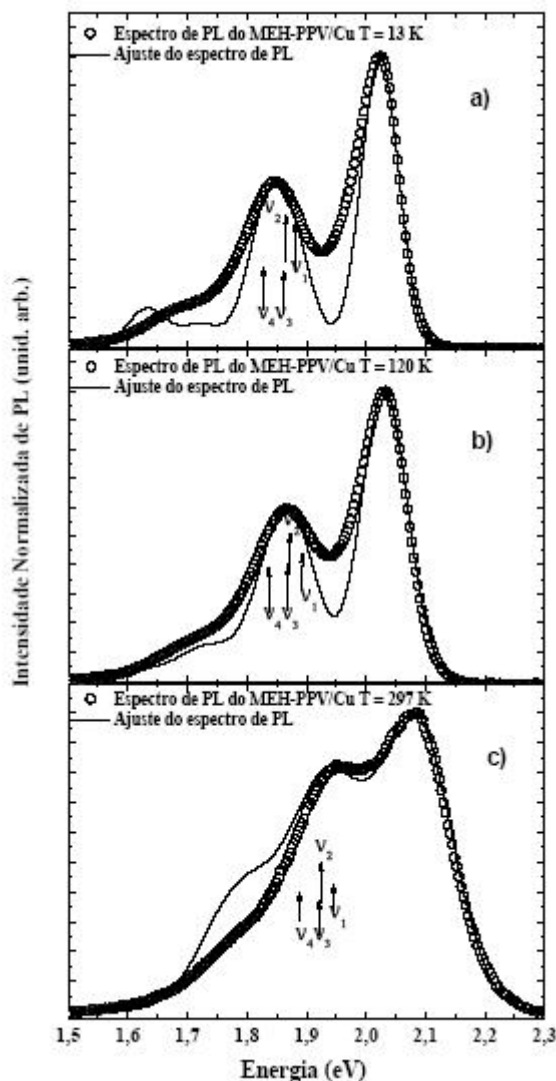


Figura 4.15 – Espectros de PL (círculos vazios) e curvas de ajuste (linhas sólidas) do filme de MEH-PPV sobre cobre em (a) 13 K, (b) 120 K e (c) 297 K. As energias dos modos vibracionais (ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4) foram retiradas do espectro Raman obtido por Wantz e colab.[4.2] e seus valores estão indicados no texto.

Os modos vibracionais e suas energias utilizados no ajuste são mostrados na Tabela 3.2. O parâmetro de alargamento Γ de cada modo ($\hbar\omega_1$ ao $\hbar\omega_4$) é escolhido para cada temperatura, a fim de se obter o melhor ajuste. O mesmo alargamento é considerado para todos os modos devido à dificuldade para se determinar os mecanismos envolvidos neste parâmetro. Isto leva a uma estimativa da contribuição de cada modo para a forma de linha da primeira banda vibrônica. Todos os espectros foram normalizados com relação ao pico da transição puramente eletrônica para uma melhor comparação. As diferenças entre os dados experimentais (círculos vazios) e as curvas de ajuste, principalmente em baixas temperaturas, estão possivelmente associadas aos alargamentos não homogêneos e/ou mecanismos de espalhamento não radiativos que não são considerados no modelo. Uma comparação entre as

curvas de ajuste utilizando $A = 0$ e utilizando $A = 1$ mostrou que o ajuste não é muito sensível ao parâmetro A . Contudo, o parâmetro de alargamento Γ é um pouco maior nos ajustes usando apenas gaussianas ($A = 0$). Além disto, embora sejam semelhantes, as curvas de ajuste com $A > 0$ são um pouco melhores do que as obtidas com $A = 0$, especialmente na região de baixa energia do pico puramente eletrônico. Nos ajustes mostrados na Figura 4.15 foi usado $A = 0,5$. Em relação aos resultados obtidos anteriormente para filmes de BEH-PPV [4.4,4.7], os picos mais largos nos espectros de PL do MEH-PPV indicam uma maior desordem conformacional. Não obstante, o fato dos espectros de PL poderem ser modelados pela densidade de estados quase-unidimensional ($A > 0$), mesmo existindo um alargamento não homogêneo significativo nos filmes de MEH-PPV, é um indício de que em baixas temperaturas as moléculas do MEH-PPV tenham algum caráter unidimensional.

A dependência com a temperatura dos fatores de Huang-Rhys S_{10} , S_{20} , S_{30} e S_{40} obtidos do ajuste da forma de linha de PL com a Eq. (2.55) e relacionados, respectivamente, aos modos vibracionais $\hbar\omega_j$ com $j = 1, 2, 3$ e 4 são mostrados na Figura 4.16.

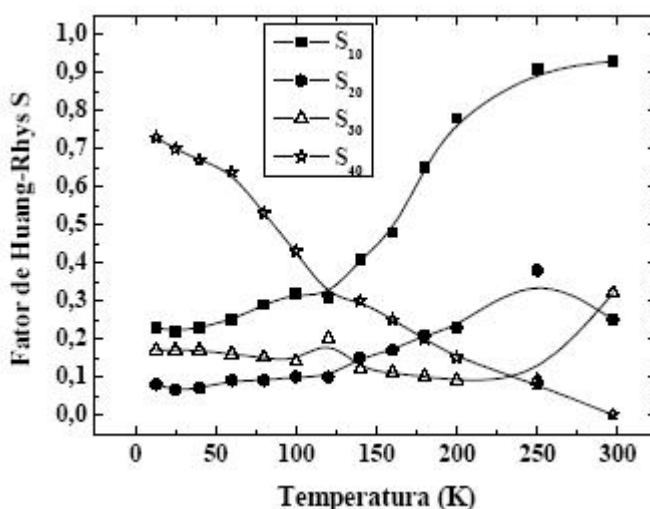


Figura 4.16 – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys S_{10} , S_{20} , S_{30} e S_{40} obtidos do ajuste da forma de linha de PL com a Eq. (2.55) e relacionado, respectivamente, aos modos vibracionais $\hbar\omega_j$ com $j = 1, 2, 3$ e 4 . As linhas sólidas são guias para os olhos.

O fator S_{40} , associado ao estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil, diminui com o aumento da temperatura e cruza com o S_{10} , associado ao estiramento C-C do anel fenil, que aumenta com o aumento da temperatura, em $T \sim 120$ K. Resultados semelhantes foram obtidos por Cury e colab.[4.4] para os mesmos modos vibracionais do BEH-PPV, que no entanto, cruzam em temperatura mais baixa ~ 95 K. Esta diferença pode estar associada ao fato de Cury e colab.[4.4] não utilizarem o modo de

vibração $\hbar\omega_2$ ($1282,2 \text{ cm}^{-1}$) em seus ajustes, além das diferenças de processamento dos filmes. Como pode ser visto na Tabela 3.2 os modos vibracionais $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_4$ pertencem ao mesmo anel fenílico e eles competem nos processos de acoplamento com os elétrons π . Esta competição é particularmente forte em $\sim 95 \text{ K}$ para o BEH-PPV [4.4] e em $\sim 120 \text{ K}$ para o MEH-PPV. Uma possível explicação para o forte acoplamento do modo vibracional $\hbar\omega_4$ (maior S_{40}) em baixas temperaturas é sua simplicidade. O fator S_{10} está associado a uma estrutura mais complexa e necessita de mais energia térmica para ser ativado. O fator S_{20} tem o mesmo comportamento de S_{10} e cruza com a curva do S_{40} em $T \sim 170 \text{ K}$. O modo $\hbar\omega_2$ está associado ao estiramento C-C inter-anéis e necessita de energia térmica mais alta para ser ativado quando comparado com o modo $\hbar\omega_4$. O fator S_{30} tem uma fraca dependência com a temperatura, diminuindo de 0,18 à 13 K para 0,08 à 297 K. Em temperaturas menores que 100 K o modo vibracional mais efetivo na formação da primeira banda vibrônica (01) é o $\hbar\omega_4$. Com o aumento da temperatura os modos $\hbar\omega_1$ e $\hbar\omega_2$ começam a competir com o $\hbar\omega_4$ e em altas temperaturas ($T > 190 \text{ K}$) eles dominam a interação com os elétrons. Estes resultados são uma forte evidência de que o acoplamento dos elétrons aos diferentes modos vibracionais pode ser aumentado ou diminuído via redução ou aumento da desordem térmica (localização), dependendo do intervalo de temperatura analisado.

Em resumo, os ajustes da forma de linha de PL obtidos com o modelo desenvolvido por Cury e colab. [4.4] nos permitiram fazer uma análise sistemática da contribuição dos diferentes modos vibracionais que formam as bandas vibrônicas com a temperatura. Em baixas temperaturas o principal modo vibracional é o de maior frequência, associado ao estiramento C-C do anel fenil, e em altas temperaturas os dois modos de frequência s mais baixas, associados ao estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil e ao estiramento C-C inter-anéis, dominam a interação elétron-fônon.

4.3 CONJUNTO C – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE VIDRO (BK7)

O conjunto C é composto das amostras de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre vidro (BK7) com mesma velocidade de rotação (1000 rpm) e concentração de 6 mg/mL.

A densidade óptica (absorção), o espectro de PL, o *gap* óptico e o *Stokes shift* (diferença entre o máximo de absorção e o máximo do pico puramente eletrônico (00)) do MEH-PPV e do BDMO-PPV são mostrados na Figura 4.17.

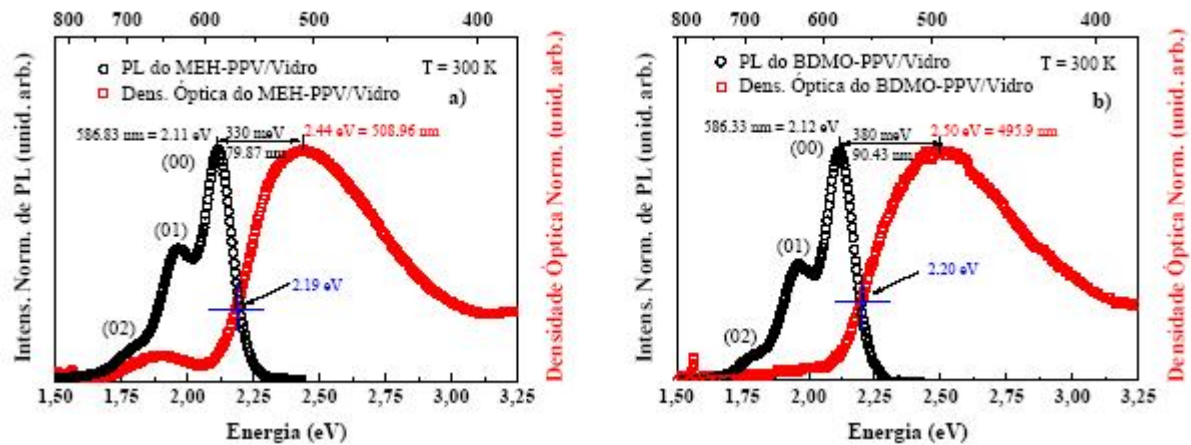


Figura 4.17 – Densidade óptica, espectro de PL, *gap* óptico e *Stokes shift* do a) MEH-PPV e do b) BDMO-PPV sobre vidro.

O máximo de absorção do MEH-PPV e do BDMO-PPV está em 508,9 nm (2,44 eV) e 495,9 nm (2,50 eV), respectivamente. Os espectros de PL a temperatura ambiente de ambos, MEH-PPV e BDMO-PPV, apresentam três picos característicos: o pico puramente eletrônico em 586,8 nm (2,11 eV) e 586,3 (2,12 eV), o pico referente a primeira banda vibrônica em 632,5 nm (1,96 eV) e 631,9 nm (1,96 eV) e o referente a segunda banda vibrônica em 690,1 nm (1,79 eV) e 691,0 nm (1,79 eV), respectivamente. O *Stokes shift* para o MEH-PPV é de ~79,9 nm (330 meV), e para o BDMO-PPV de ~90,4 nm (380 meV), ambos à temperatura ambiente. Verifica-se assim que o *Stokes shift* de materiais orgânicos é bem maior que o medido em materiais inorgânicos, que é de poucos meV. Em poços quânticos de InGaAs/GaAs, por exemplo, o *Stokes shift* é de 3,1 meV.[4.13] O *gap* óptico encontrado para o MEH-PPV foi de 2,19 eV (566,1 nm) e para o BDMO-PPV de 2,20 eV (563,8 nm).

Na Figura 4.18 mostramos os espectros de PL com variação de temperatura do MEH-PPV e BDMO-PPV sobre vidro. No detalhe mostramos a dependência da meia largura de linha a meia altura com a temperatura.

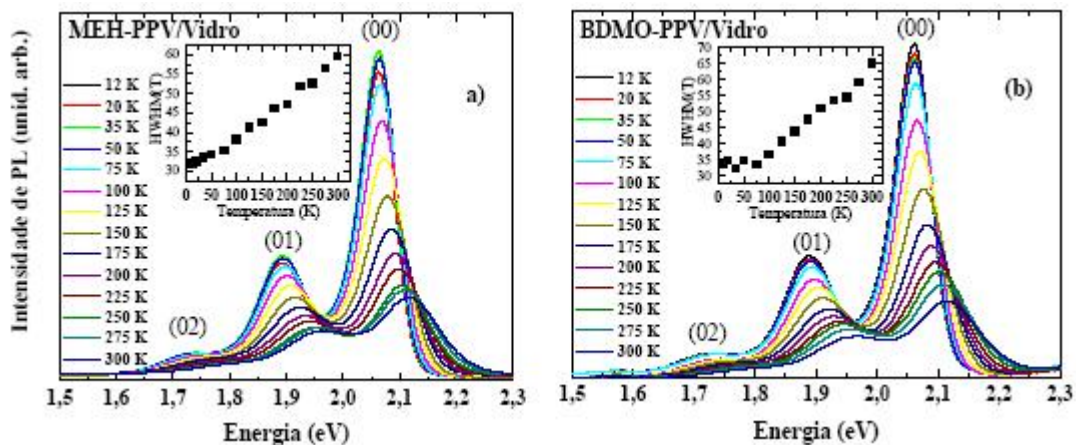


Figura 4.18 – Espectros de PL com variação da temperatura do a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV sobre vidro. No detalhe mostramos a meia largura de linha a meia altura (HWHM) para o filme de MEH-PPV e BDMO-PPV.

O pico da transição puramente eletrônica (00), e da primeira (01) e segunda (02) banda vibrônica podem ser claramente vistos em baixas temperaturas em ambos os espectros. Com o aumento da temperatura, as transições eletrônicas (00), (01) e (02) sofrem um *blueshift* de 50 (60), 80 (80) e 60 (60) meV, respectivamente, para o MEH-PPV (BDMO-PPV) entre 12 e 300 K, e as intensidades dos picos diminuem. Assim, a probabilidade de ocorrer transição puramente eletrônica diminui, reduzindo a eficiência de emissão de PL com o aumento da temperatura. A contribuição da parte homogênea do alargamento espectral é de natureza dinâmica devido às flutuações térmicas da cadeia (torções) e acontece em cada sítio da amostra.[4.14] A meia largura de linha a meia altura (HWHM) do pico puramente eletrônico (00) é obtida diretamente do espectro de PL (ajuste com curvas gaussianas). A HWHM aumenta monotonicamente com a temperatura.

Na Figura 4.19 mostramos a dependência do pico puramente eletrônico (00) (quadrados sólidos) e da intensidade integrada de PL (triângulos vazios) com a temperatura para o filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV. As linhas sólidas são os ajustes utilizando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente.

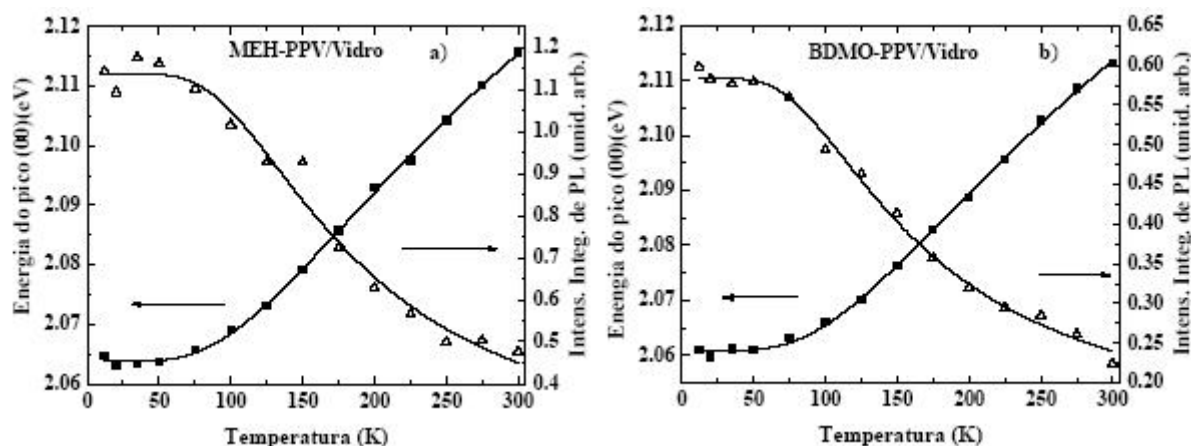


Figura 4.19 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico (00) (quadrados sólidos) e da intensidade integrada de PL (triângulos vazios) para o filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV. As linhas sólidas são os ajustes utilizando a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente.

A dependência do pico puramente eletrônico com a temperatura não é linear, apresentando a forma de uma função sigmóide. O *blueshift* do pico puramente eletrônico e o decréscimo da intensidade integrada de PL com o aumento da temperatura estão ambos associados ao aumento da desordem térmica quando a temperatura aumenta.

Na Tabela 4.1 apresentamos os parâmetros de ajuste dos dados da Figura 4.19. As equações de ajuste para a dependência do pico puramente eletrônico, $E_{00}(T)$, e da intensidade integrada de PL, $I(T)$, são dadas na Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), respectivamente.

Tabela 4.1 – Parâmetros de ajuste dos dados da Figura 4.19.

Parâmetros	ΔE (eV)	E (meV)	B	E_{at} (meV)
MEH-PPV	$0,172 \pm 0,005$	$31,1 \pm 0,7$	7 ± 2	37 ± 4
BDMO-PPV	$0,179 \pm 0,006$	$31,7 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,4$	30 ± 2

Comparando os valores dos parâmetros obtidos para o MEH-PPV e BDMO-PPV nota-se que eles são muito próximos. Isto é esperado, pois os polímeros têm estruturas parecidas e as amostras foram feitas sob mesmas condições de concentração, rotação do *spinner*, etc. Comparando os valores dos parâmetros obtidos para o MEH-PPV com os encontrados no item 4.2 observa-se uma diferença maior, possivelmente devido à diferença na concentração, que é maior (10 mg/mL) e influencia na espessura do filme e nas suas

propriedades ópticas. Estes parâmetros de ajustes serão comparados com os obtidos dos outros conjuntos de amostras no item 4.7.

Na Figura 4.20 mostramos a dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys, S , e do comprimento de conjugação do filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV, ambos sobre vidro.

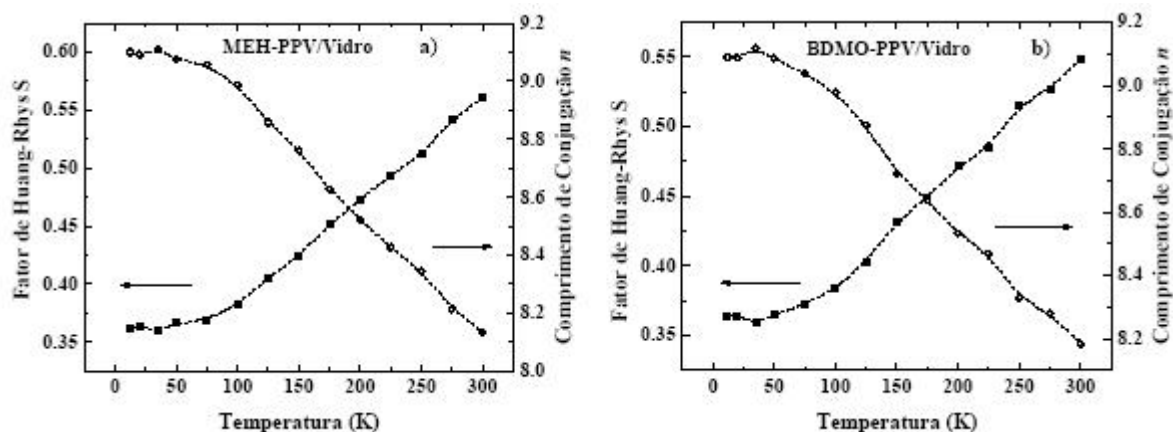


Figura 4.20 – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys, S , e do comprimento de conjugação do filme de a) MEH-PPV e b) BDMO-PPV sobre vidro. A linha tracejada é somente um guia para os olhos.

O fator de Huang-Rhys de ambos aumenta com o aumento da temperatura entre 0,35 e 0,55. O comprimento de conjugação tem comportamento inverso. Isto é compreensível uma vez que o fator de Huang-Rhys é proporcional a intensidade de acoplamento elétron-fônon e o comprimento de conjugação diminui com o aumento da desordem térmica. O fator de Huang-Rhys e o comprimento de conjugação serão comparados aos obtidos nos conjuntos D ao F.

Em resumo, a dependência das propriedades ópticas dos filmes de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre vidro com o aumento da temperatura apresenta comportamentos similares entre os dois materiais e conhecidos na literatura, tais como, *blueshift* e diminuição da intensidade das transições nos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00) e do fator de Huang-Rhys.

4.4 CONJUNTO D – BDMO-PPV SOBRE METAIS

Este conjunto é composto dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre diversos tipos de metais. Na Figura 4.21 mostramos os espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre a) alumínio, b) zinco, c) cobre, d) cromo, e) prata, f) níquel. No detalhe mostramos a variação da HWHM com a temperatura.

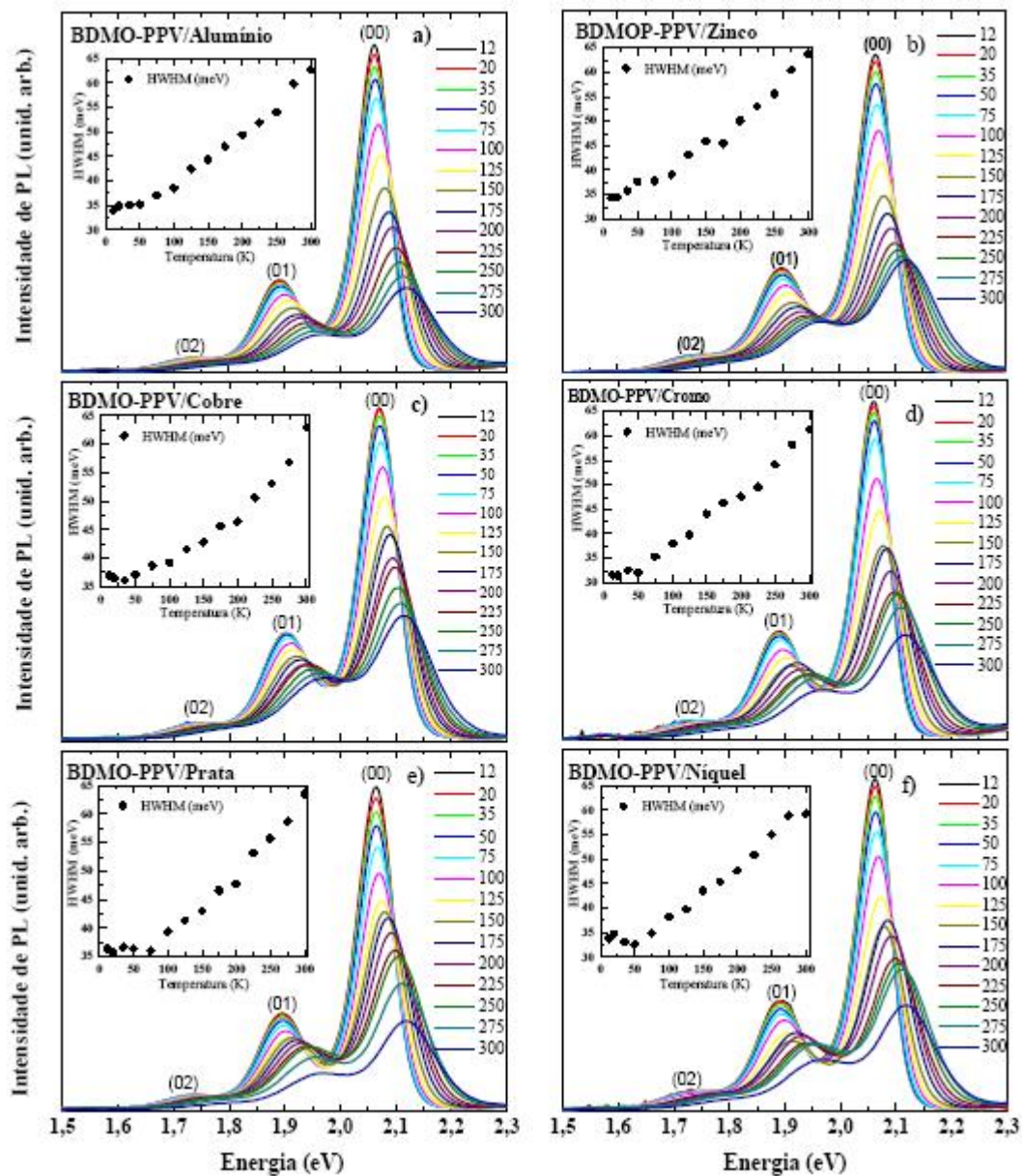


Figura 4.21 – Espectros de PL com variação da temperatura no intervalo de 12 a 300 K dos filmes de BDMO-PPV sobre a) alumínio, b) zinco, c) cobre, d) cromo, e) prata, f) níquel. No detalhe de cada figura mostramos a variação da HWHM com a temperatura.

Os espectros de PL mostrados na Figura 4.21 se deslocam para maior energia e a meia largura de linha a meia altura aumenta com o aumento da temperatura em todas as amostras, como já discutido anteriormente.

Na Figura 4.22 mostramos a dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

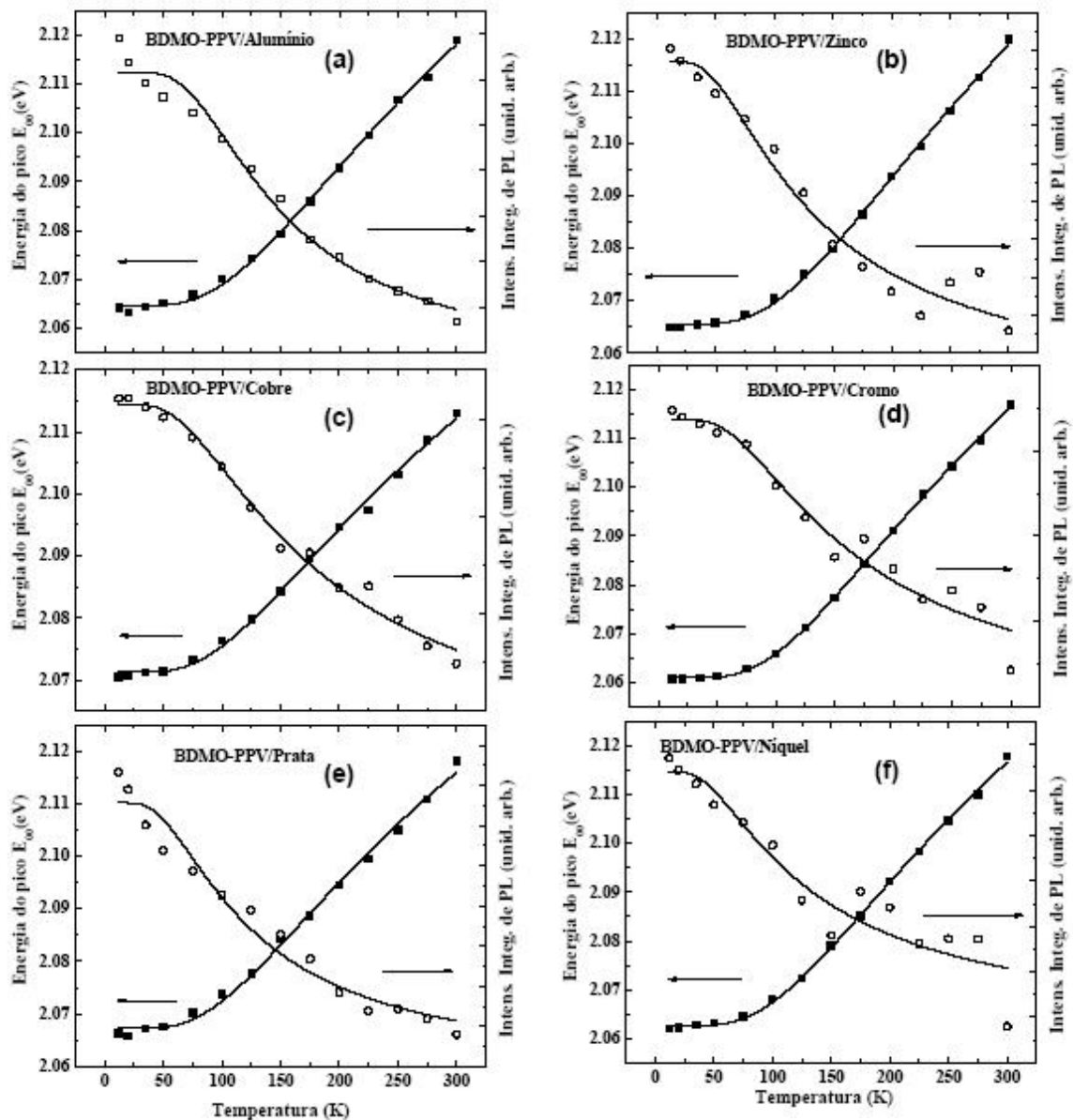


Figura 4.22 – Dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com a Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

Na Tabela 4.2 mostramos os parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica e intensidade integrada de PL com a temperatura.

Tabela 4.2 – Parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica, Eq. (2.49), e intensidade integrada de PL com a temperatura, Eq. (2.50).

SUBST.	ΔE	$\epsilon(\text{meV})$	B	$E_{\text{at}}(\text{meV})$
Vidro	$0,179 \pm 0,006$	$31,7 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,4$	30 ± 2
Níquel	$0,183 \pm 0,005$	32 ± 5	$0,9 \pm 0,2$	14 ± 4
Cobre	$0,128 \pm 0,006$	30 ± 1	$1,3 \pm 0,1$	22 ± 2
Cromo	$0,18 \pm 0,03$	$31,3 \pm 0,4$	$1,4 \pm 0,2$	21 ± 3
Alumínio	$0,189 \pm 0,008$	33 ± 1	$5,2 \pm 1,0$	28 ± 3
Prata	$0,15 \pm 0,009$	29 ± 1	$2,0 \pm 0,3$	17 ± 3
Zinco	$0,195 \pm 0,007$	33 ± 1	$1,3 \pm 0,2$	22 ± 2

A dependência dos valores dos parâmetros com o substrato é muito pequena, exceto para o filme sobre alumínio no qual os parâmetros B e E_{at} têm valores maiores. Comparando com o filme depositado sobre vidro o mesmo comportamento é observado.

Estes parâmetros de ajustes serão comparados com os obtidos dos outros conjuntos de amostras no item 4.7.

Na Figura 4.23 mostramos a variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os vários substratos.

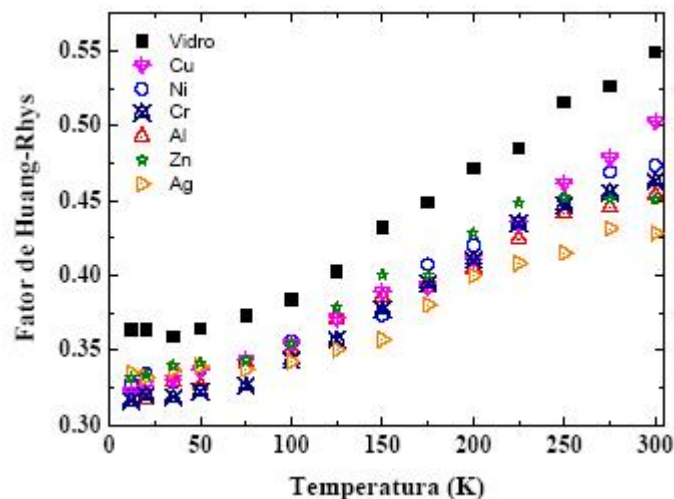


Figura 4.23 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os vários substratos.

O fator de Huang-Rhys é dado por $S = I_{01}/I_{00}$, ou seja, a razão entre a intensidade da primeira banda vibrônica e a intensidade da banda puramente eletrônica.

Assim, se a intensidade I_{00} aumenta em relação a I_{01} , o fator S diminui. A intensidade da banda puramente eletrônica depende da probabilidade de ocorrer espalhamento dos elétrons excitados (ou éxcitons) com os modos vibracionais da molécula. Desta forma, I_{00} é mais intenso que I_{01} quando os processos de decaimento não radiativos dos elétrons excitados diminuem. O valor do fator de Huang-Rhys (S) dos filmes depositados sobre metais é menor que o do filme depositado sobre vidro em todo o intervalo de temperatura analisado. Uma análise deste resultado é feita a seguir.

Na Figura 4.24 mostramos a) o fator de Huang-Rhys a 300 K para o filme depositado sobre os diversos substratos metálicos e sobre o vidro, b) a refletividade dos metais e do vidro BK7 encontrada na literatura,[4.16] c) a refletividade dos nossos substratos e d) a refletividade do filme de BDMO-PPV depositado sobre os substratos metálicos e o vidro. Para medirmos a refletividade dos metais que utilizados como substratos retiramos cerca de 5 mm do filme de BDMO-PPV com acetona.

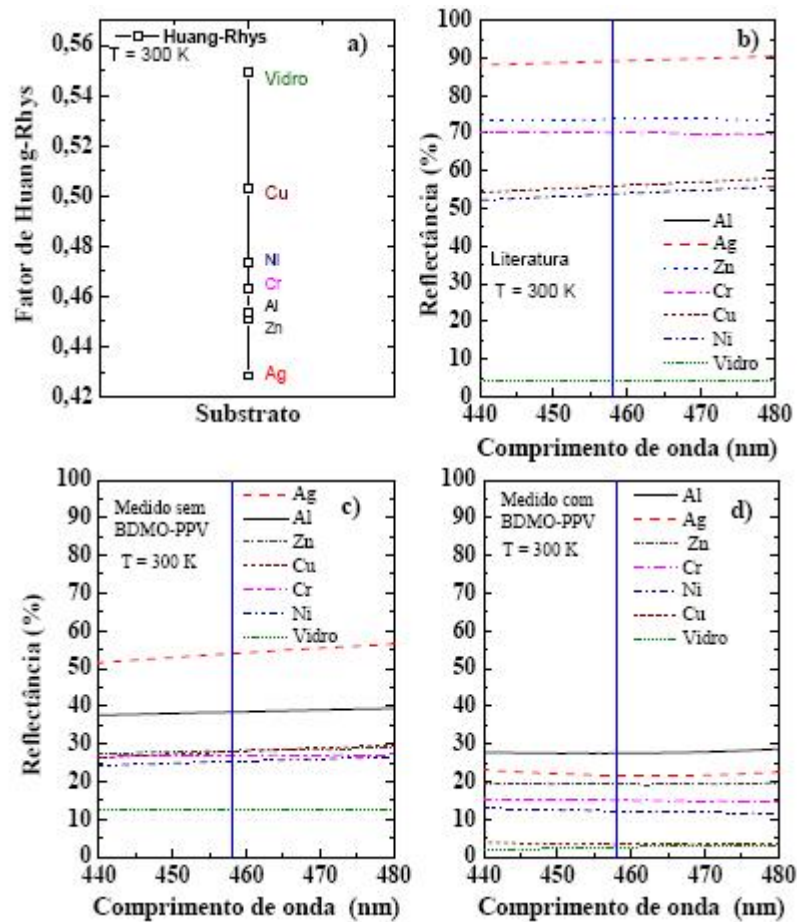


Figura 4.24 – a) Fator de Huang-Rhys à 300 K, b) refletividade dos metais e do vidro BK7 encontrada na literatura,[4.16] c) refletividades dos substratos e d) refletividade do filme de BDMO-PPV depositado sobre os substratos metálicos e o vidro. A linha sólida vertical indica o comprimento de onda de excitação usado nas medidas de PL (~458 nm).

O fator de Huang-Rhys é menor para a prata e aumenta sucessivamente na ordem: zinco, alumínio, cromo, níquel, cobre e vidro. A refletividade encontrada na literatura é menor no vidro e aumenta sucessivamente na ordem: níquel, cobre, cromo, zinco, prata e alumínio. A refletividade medida dos substratos utilizados neste trabalho também é menor no vidro e entre os metais a prata é a mais refletora. As medidas da refletividade dos substratos utilizados neste trabalho diferem da encontrada na literatura possivelmente devido ao tratamento dado aos metais antes de fazer as medidas. Na literatura os metais foram depositados por evaporação o que faz que eles tenham uma superfície muito mais plana que a dos substratos empregados neste trabalho, que foram polidos manualmente. As refletividades dos substratos metálicos e do vidro com o filme de BDMO-PPV é menor que as dos substratos sem filme. Isto porque o filme polimérico absorve na região do comprimento de onda do LED (~458 nm) diminuindo assim a quantidade de luz refletida. Para uma melhor análise mostramos na Figura 4.25 a refletividade dos metais encontrada na literatura (quadrado sólido), a refletividade dos substratos com filme (losango sólido), a refletividade dos substratos sem filme (círculo sólido), todas para o comprimento de onda de ~458 nm, e o fator de Huang-Rhys para cada substrato para os diferentes metais.

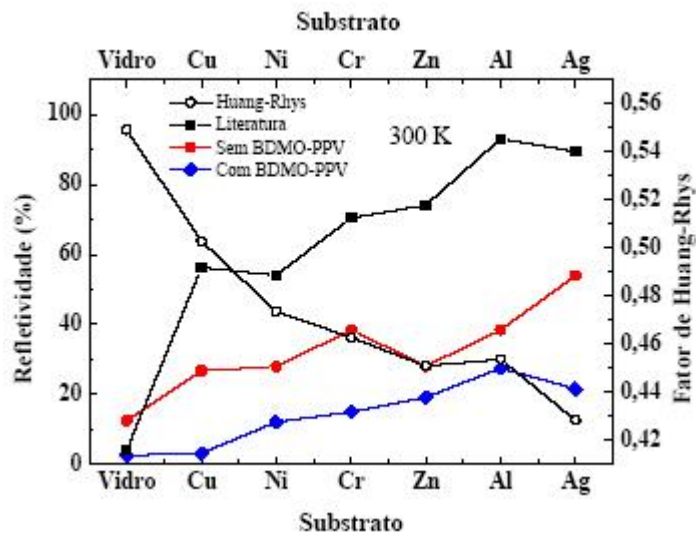


Figura 4.25 – Refletividade e o fator de Huang-Rhys para cada substrato a 300 K.

Comparando o valor do fator de Huang-Rhys com a refletividade observa-se que o fator de Huang-Rhys diminui com o aumento da refletividade na sequência dos metais usados como substrato como indicado na Figura 4.25. Como o metal reflete a luz em 458 nm (a reflexão varia entre 25 e 54%) ocorre uma dupla excitação no filme polimérico. Esta dupla

excitação faz com que aumente a intensidade da transição puramente eletrônica diminuindo o valor do fator de Huang-Rhys. As diferentes refletividades dos diferentes metais nos fornecem uma possível explicação, portanto, para o comportamento do fator de Huang-Rhys. O mesmo efeito foi observado por Borges [4.15] em sua tese de doutorado em filmes de PPV depositados sobre ITO, Ag, Au e vidro.

Na Figura 4.26 mostramos os espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre a) aço inox brilhante, b) aço inox 304, c) latão, d) aço 1010, e) aço 1008, f) bronze, g) estanho, h) chumbo. No detalhe mostramos a dependência da HWHM com a temperatura.

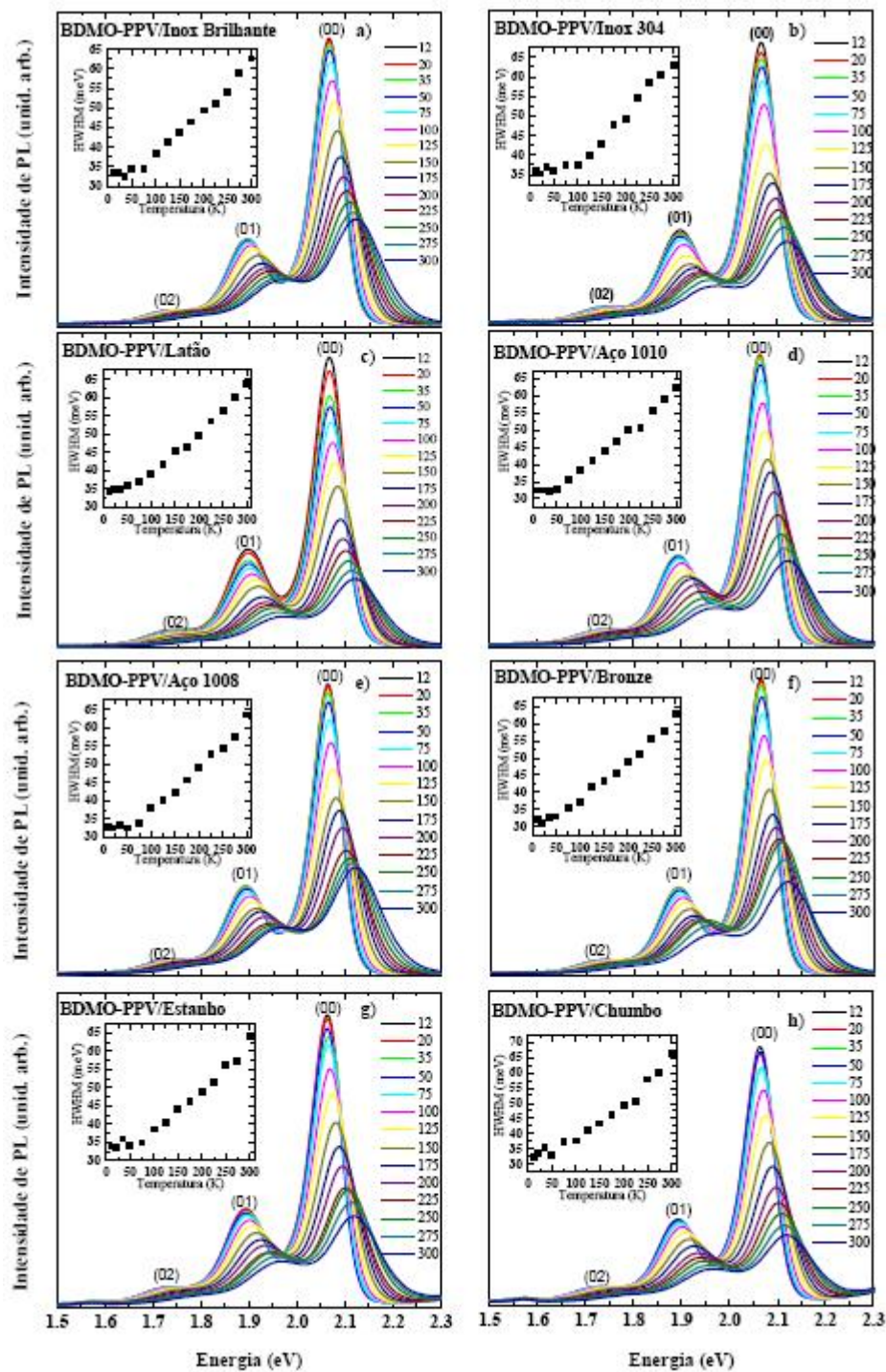


Figura 4.26 – Espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre a) aço inox brilhante, b) aço inox 304, c) latão, d) aço 1010, e) aço 1008, f) bronze, g) estanho, h) chumbo. No detalhe de cada figura mostramos a dependência da HWHM como a temperatura.

Os espectros de PL mostrados na Figura 4.26 se deslocam para maior energia e a meia largura de linha a meia altura aumenta com o aumento da temperatura em todas as amostras, como já discutido anteriormente

Na Figura 4.27 mostramos a dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos apresentados na Figura 4.26. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

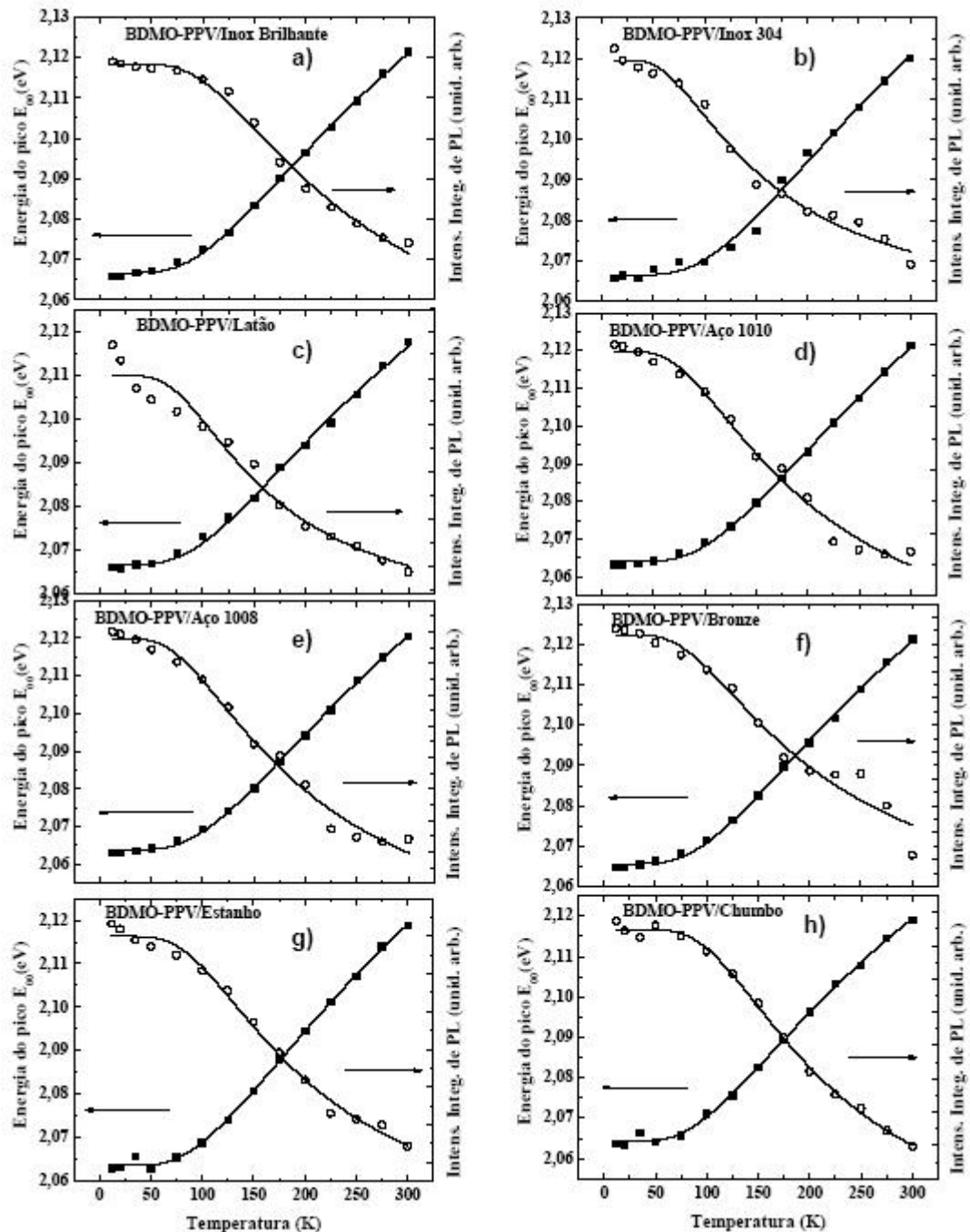


Figura 4.27 – Dependência com a temperatura da transição puramente eletrônica e da intensidade integrada de PL do filme de BDMO-PPV depositado sobre substratos metálicos. As linhas sólidas são ajustes dos dados experimentais com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

Na Tabela 4.3 mostramos os parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica, largura de linha a meia altura e intensidade integrada de PL, com a temperatura.

Tabela 4.3 – Parâmetros de ajuste da variação da transição puramente eletrônica, Eq. (2.49), e intensidade integrada de PL com a temperatura, Eq. (2.50).

SUBST.	ΔE	$\varepsilon(\text{meV})$	B	$E_{\text{at}} (\text{meV})$
Inox Bril.	0,179 \pm 0,006	30,8 \pm 0,7	2,7 \pm 0,3	36,9 \pm 0,2
Inox 304	0,20 \pm 0,02	34,3 \pm 0,2	2,1 \pm 0,2	22 \pm 2
Latão	0,161 \pm 0,008	30,2 \pm 0,1	3,9 \pm 0,9	27,7 \pm 0,4
Aço 1010	0,208 \pm 0,006	33,6 \pm 0,7	6 \pm 1	47,7 \pm 0,4
Aço 1008	0,193 \pm 0,006	31,8 \pm 0,7	1,7 \pm 0,2	26 \pm 2
Bronze	0,179 \pm 0,006	30,5 \pm 0,8	1,9 \pm 0,3	28,0 \pm 0,4
Estanho	0,178 \pm 0,006	30,2 \pm 0,8	3,0 \pm 0,3	32,0 \pm 0,2
Chumbo	0,165 \pm 0,006	28,3 \pm 0,9	5,1 \pm 0,4	40,1 \pm 0,2

Os valores dos parâmetros de ajuste têm uma variação muito pequena dentro do conjunto de substratos metálicos. Comparando com os resultados obtidos para o filme depositado sobre vidro observa-se que as propriedades ópticas dadas por estes parâmetros não estão sendo influenciadas pelos diferentes substratos. Estes parâmetros de ajustes serão comparados com os obtidos dos outros conjuntos de amostras no item 4.7.

Na Figura 4.28 mostramos a variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os substratos estudados e listados na Tabela 4.3.

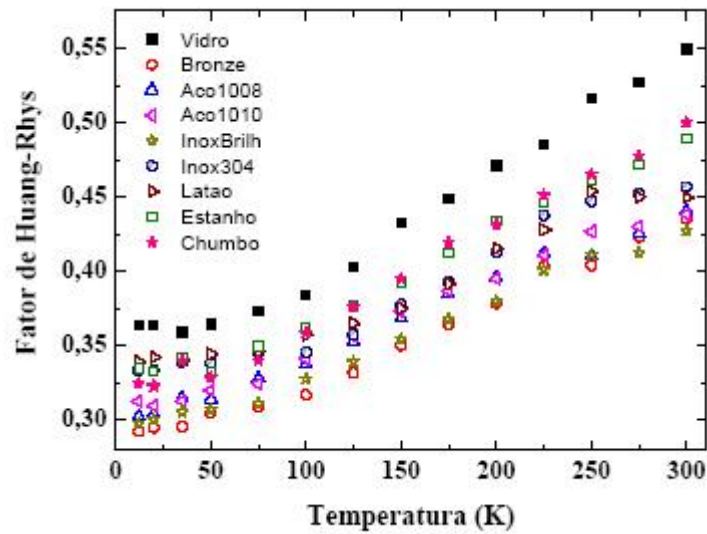


Figura 4.28 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura para os substratos estudados e listados na Tabela 4.3.

O fator de Huang-Rhys dos filmes depositados sobre os metais agora relacionados são menores que o do filme depositado sobre vidro, comprovando os resultados já discutidos anteriormente.

Em resumo, os resultados obtidos neste conjunto, tais como: o deslocamento dos espectros de PL para maiores energias, o decréscimo da intensidade integrada de PL, o aumento da largura de linha do pico (00), com o aumento da temperatura e seus respectivos parâmetros de ajuste estão coerentes com os encontrados no conjunto C (substrato de vidro). O fator de Huang-Rhys é menor para os substratos de metal comparado com o vidro em todo o intervalo de temperatura analisado e decresce com o aumento da refletividade nos metais usados como substrato.

4.5 CONJUNTO E – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE TÊXTEIS

O conjunto E é composto dos filmes de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre substratos têxteis. Na Figura 4.29 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de lona.

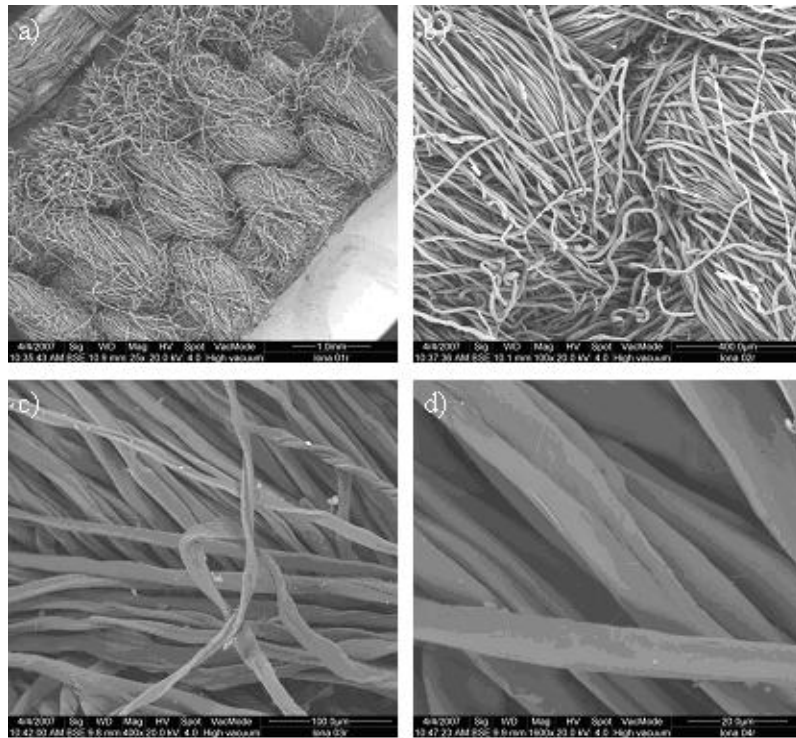


Figura 4.29 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Na Figura 4.30 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de nylon.

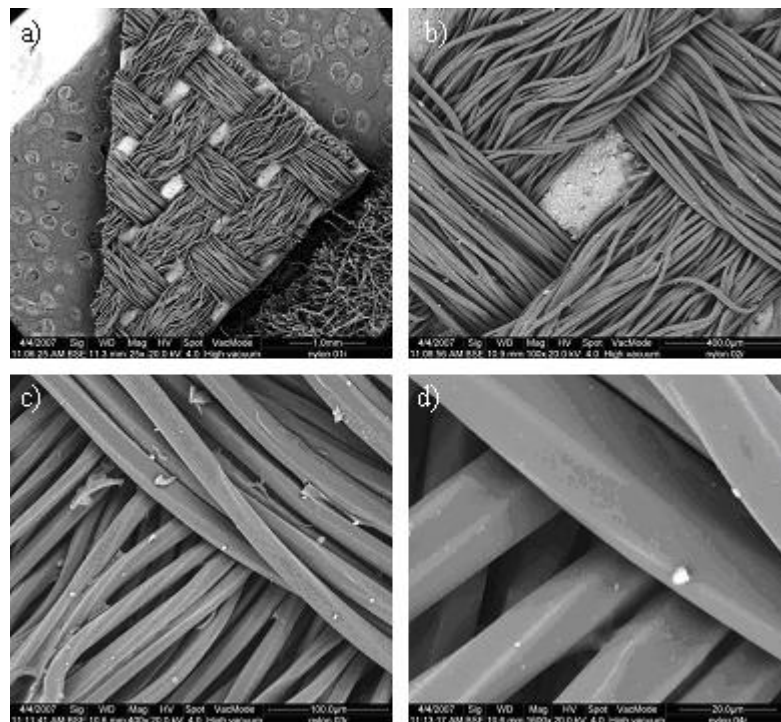


Figura 4.30 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no substrato de nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Na Figura 4.31 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre lona.

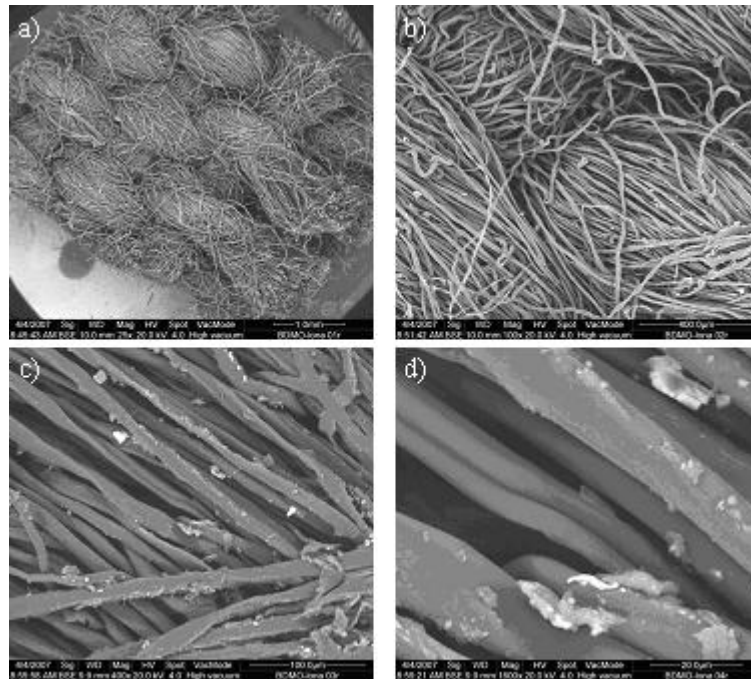


Figura 4.31 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Na Figura 4.32 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre nylon.

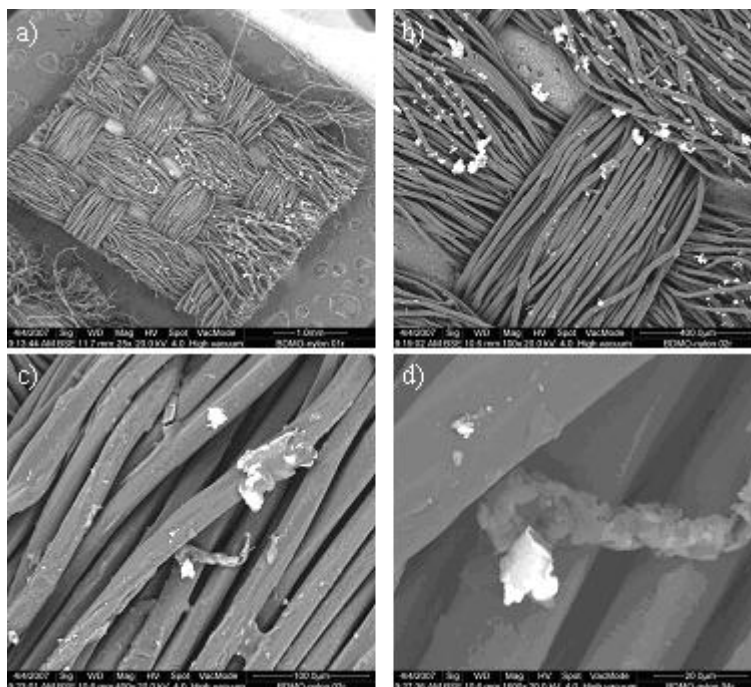


Figura 4.32 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de BDMO-PPV depositado sobre nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Na Figura 4.33 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre lona.

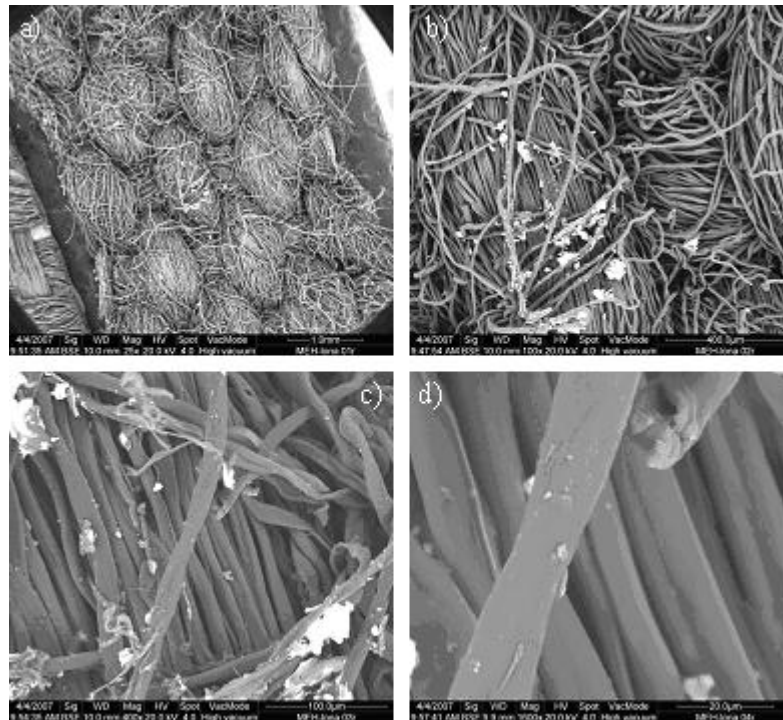


Figura 4.33 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre lona com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Na Figura 4.34 mostramos os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre nylon.

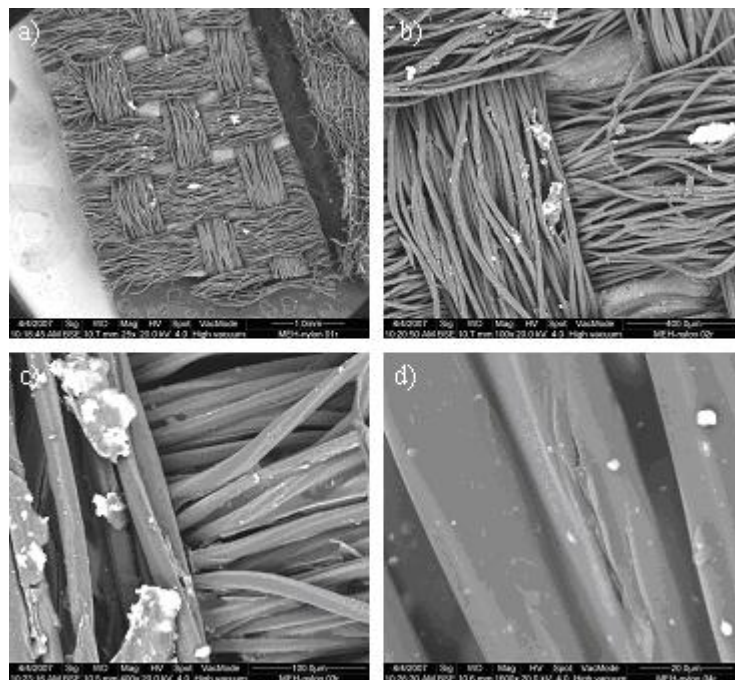


Figura 4.34 – Medidas de microscopia eletrônica de varredura realizadas no filme de MEH-PPV depositado sobre nylon com aumentos de a) 25x, b) 100x, c) 400x e d) 1600x.

Em geral as medidas de microscopia eletrônica de varredura mostram que não ocorreu nucleação ou formação de multicamadas.

Os espectros de PL, a 300 K, dos substratos têxteis e dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre os diversos substratos são mostrados na Figura 4.35. A PL dos substratos têxteis mostrou que a emissão originária do substrato é de baixa intensidade comparada à do polímero não influenciando, portanto o espectro de PL do filme depositado. Os espectros de PL dos filmes de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre lona e nylon apresentam uma inversão na intensidade da primeira banda vibrônica (01) em relação à transição puramente eletrônica (00).

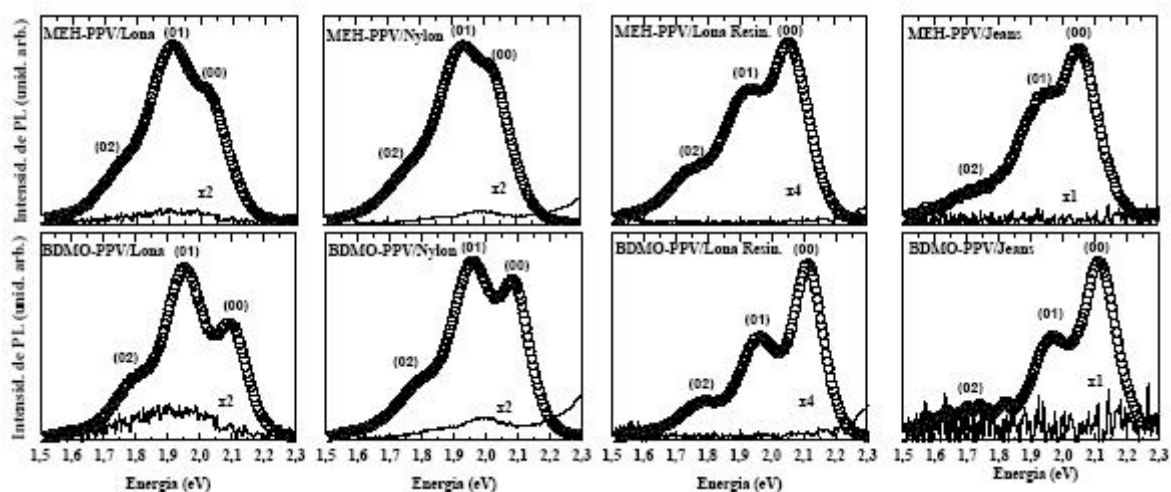


Figura 4.35 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada e jeans (círculos vazios) e espectro de PL dos substratos à 300 K (linha sólida).

Na Figura 4.36 mostramos os espectros de PL dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre os diferentes substratos no intervalo de temperatura de 12 a 300 K. O pico da transição puramente eletrônica (00), da primeira (01) e segunda (02) banda vibrônica podem ser claramente vistos em baixas temperaturas. Com o aumento da temperatura, os picos de PL (00), (01) e (02) sofrem um deslocamento para maior energia. Nos detalhes mostramos a variação da HWHM com a temperatura.

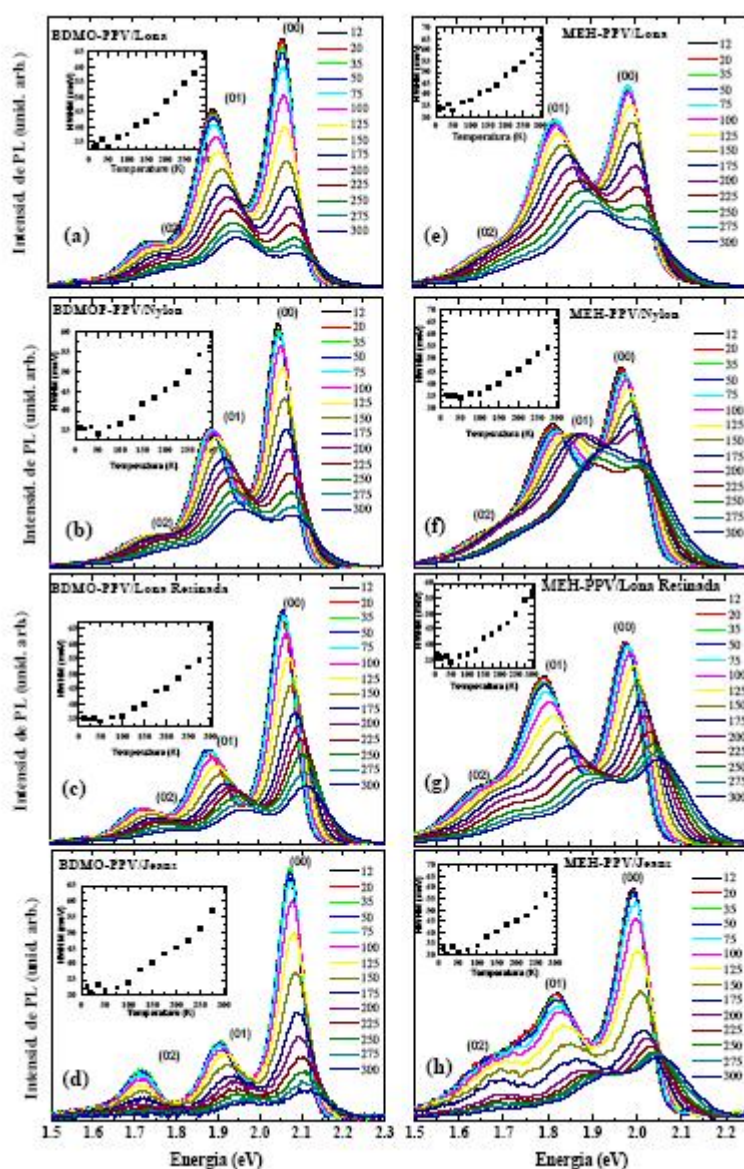


Figura 4.36 – Espectros de PL dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV sobre substratos têxteis. (a) BDMO-PPV sobre Lona, (b) BDMO-PPV sobre Nylon, (c) BDMO-PPV sobre Lona Resinada, (d) BDMO-PPV sobre Jeans, (e) MEH-PPV sobre Lona, (f) MEH-PPV sobre Nylon, (g) MEH-PPV sobre Lona Resinada, (h) MEH-PPV sobre Jeans. No detalhe de cada figura mostramos a dependência da HWHM da transição puramente eletrônica com a temperatura.

Os espectros de PL apresentam o comportamento típico dos polímeros derivados do PPV, *blueshift* e decréscimo da intensidade dos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00), com o aumento da temperatura. Além desses comportamentos observa-se que os filmes depositados sobre lona e nylon apresentam um comportamento atípico. Com o aumento da temperatura a intensidade da primeira banda vibrônica (01) supera a intensidade do pico (00). Pode-se notar ainda que em baixas temperaturas, no filme

depositado sobre jeans e lona resinada, o terceiro pico (02), referente à segunda banda vibrônica, tem forma melhor definida que a encontrada nos filmes sobre outros substratos.

Na Tabela 4.4 mostramos a variação da energia do pico puramente eletrônico (E_{00}), do pico da primeira (E_{01}) e segunda (E_{02}) banda vibrônica no intervalo de temperatura de 12 a 300 K em todos os substratos e o vidro para comparação.

Tabela 4.4 – Variação da energia do pico puramente eletrônico (E_{00}), do pico da primeira (E_{01}) e segunda (E_{02}) banda vibrônica no intervalo de temperatura de 12 a 300 K e meia largura de linha a meia altura (HWHM) do pico puramente eletrônico (E_{00}) em 12 K. B refere-se ao filme de BDMO-PPV e M refere-se ao filme de MEH-PPV.

SUBST.	ΔE_{00} (meV)	ΔE_{01} (meV)	ΔE_{02} (meV)	HWHM (meV)
B_Lona	33	58	92	33
B_Nylon	33	73	73	35
B_Lona Res.	59	88	74	36
B_Vidro	52	72	63	34
B_Jeans	40	70	-	33
M_Lona	28	102	85	40
M_Nylon	40	123	82	47
M_Lona Res.	78	140	112	40
M_Vidro	53	72	59	45
M_Jeans	62	129	73	37

O deslocamento dos espectros de PL para maiores energias com o aumento da temperatura também foi observado nos estudos de PL de diferentes filmes poliméricos e está entre 50 meV e 60 meV para BEH-PPV[4.7] e MEH-PPV[4.17] no intervalo de 10 a 300 K. A meia largura de linha a meia altura (HWHM) do pico puramente eletrônico (00) obtida diretamente do espectro de PL (ajuste com curvas gaussianas) é mostrada nos detalhes da Figura 4.36. A HWHM aumenta monotonicamente com a temperatura. Em baixas temperaturas a HWHM é de ~35 meV para o BDMO-PPV e de ~40 meV para o MEH-PPV como pode ser visto na Tabela 4.4. Este valor é comparável a outros resultados encontrado na literatura: Quan e colab. [4.8] observaram uma HWHM de ~38 meV em 77 K no espectro de PL de um filme de MEH-PPV sobre ITO e M. A. T. da Silva e colab.[4.17] observaram a HWHM de ~35 meV em 13 K por medidas de PL em um filme de MEH-PPV sobre Cu. Nos espectros de PL dos filmes preparados sobre substratos de lona e nylon o pico referente à

primeira banda vibracional (01) é mais intenso do que o puramente eletrônico (00) a altas temperaturas.

Nas Figura 4.37 e Figura 4.38 mostramos a dependência com a temperatura da posição do pico puramente eletrônico (00) e da intensidade integrada de PL dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV, respectivamente, e seus respectivos ajustes com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

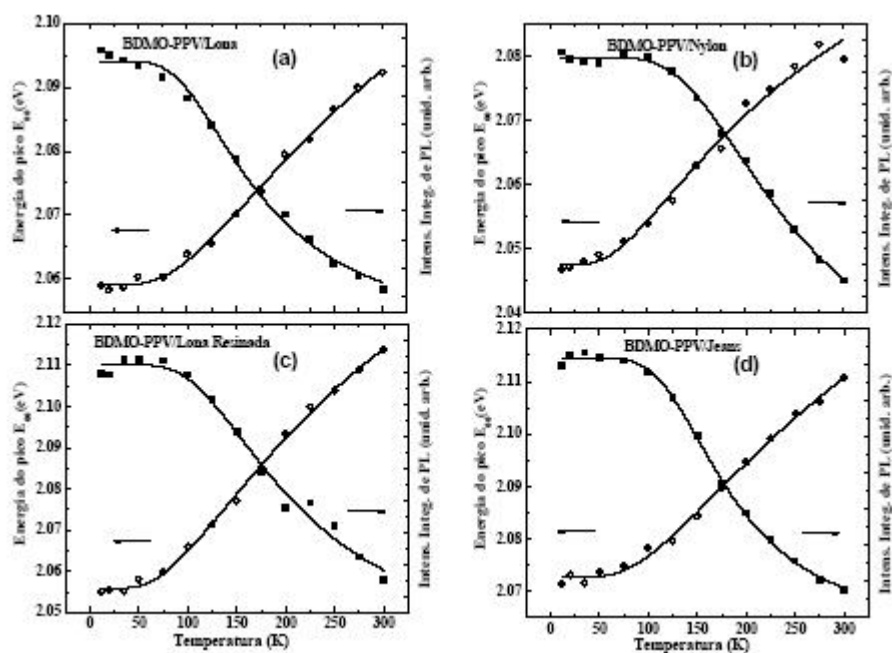


Figura 4.37 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico e da intensidade integrada de PL, e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

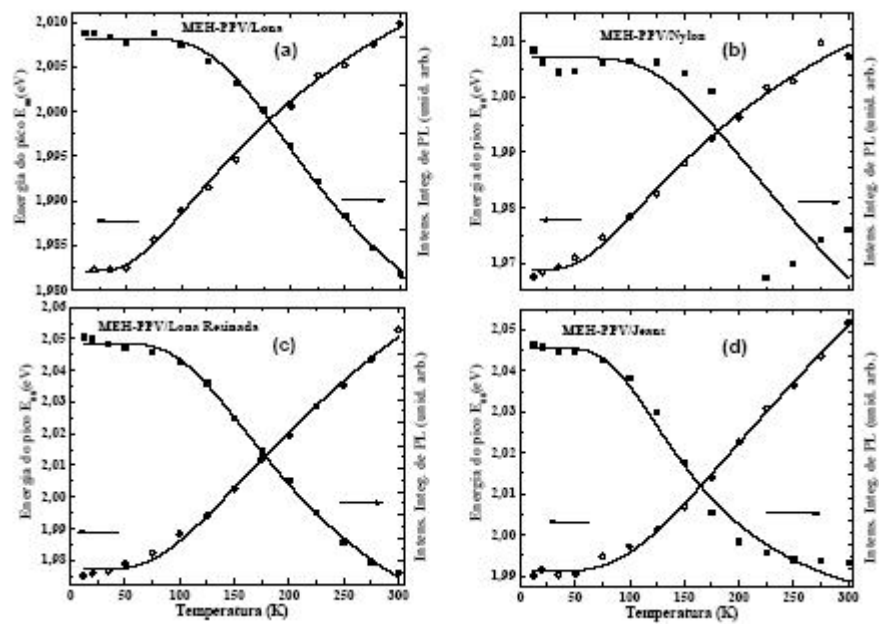


Figura 4.38 – Dependência com a temperatura do pico puramente eletrônico e da intensidade integrada de PL e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50).

A dependência do pico (00) com a temperatura não é linear, apresentando, como no caso dos outros conjuntos estudados, a forma de uma função sigmóide. A dependência da intensidade integrada de PL com a temperatura é do tipo Arrhenius.

Na Tabela 4.5 mostramos os parâmetros de ajuste ΔE e ϵ da posição em energia do pico puramente eletrônico (E_{00}) e valores dos parâmetros B e E_{at} da intensidade integrada de PL dos filmes poliméricos em todos os substratos e o vidro para comparação de ambos polímeros.

Tabela 4.5 – Parâmetros de ajuste da posição em energia do pico puramente eletrônico (E_{00}), Eq. (2.49), e da intensidade integrada de PL em função da temperatura, Eq. (2.50). B refere-se ao filme de BDMO-PPV e M refere-se ao filme de MEH-PPV.

SUBST.	ΔE	ε (meV)	B	E_{at} (meV)
B_Lona	0,101 \pm 0,005	28,5 \pm 1,2	10,6 \pm 1,4	40,7 \pm 2,4
B_Nylon	0,079 \pm 0,006	21,0 \pm 1,7	14,7 \pm 1,6	63,9 \pm 2,9
B_Lona Res.	0,147 \pm 0,006	24,0 \pm 0,9	7,2 \pm 1,5	45,0 \pm 3,9
B_Vidro	0,179 \pm 0,006	31,7 \pm 0,7	4,6 \pm 0,4	30,0 \pm 1,6
B_Jeans	0,117 \pm 0,007	28,9 \pm 1,5	33,2 \pm 3,1	58,2 \pm 1,7
M_Lona	0,056 \pm 0,003	18,7 \pm 1,1	12,9 \pm 1,3	62,4 \pm 2,1
M_Nylon	0,084 \pm 0,005	18,9 \pm 1,3	3,4 \pm 2,6	53,2 \pm 1,7
M_Lona Res.	0,21 \pm 0,01	27,1 \pm 1,1	5,2 \pm 0,3	43,0 \pm 1,3
M_Vidro	0,172 \pm 0,005	31,1 \pm 0,7	6,5 \pm 1,3	37,4 \pm 3,8
M_Jeans	0,217 \pm 0,012	33,5 \pm 1,3	9,4 \pm 1,6	37,1 \pm 0,3

Os valores obtidos não são muito diferentes dos obtidos para os filmes sobre substratos metálicos. A energia de ativação dos mecanismos não radiativos (E_{at}) obtidas do ajuste entre diferentes substratos varia de 40,7 a 63,9 meV no BDMO-PPV e de 37,1 a 62,4 meV no MEH-PPV. Esta energia corresponde à barreira de potencial que os elétrons excitados termicamente têm que vencer para decaírem não radiativamente por processos multifônons através dos níveis vibracionais do estado fundamental eletrônico. A altura da barreira é proporcional a interação elétron-fônon dada pelo fator de Huang-Rhys S . Estes valores estão próximos ao valor de E_{at} para o MEH-PPV sobre cobre, que é de 53 meV.[4.17] Estes parâmetros de ajustes serão comparados com os obtidos dos outros conjuntos de amostras no item 4.7.

Na Figura 4.39 mostramos a dependência do fator de Huang-Rhys $S = I_{01}/I_{00}$ com a temperatura para o BDMO-PPV e MEH-PPV sobre têxteis.

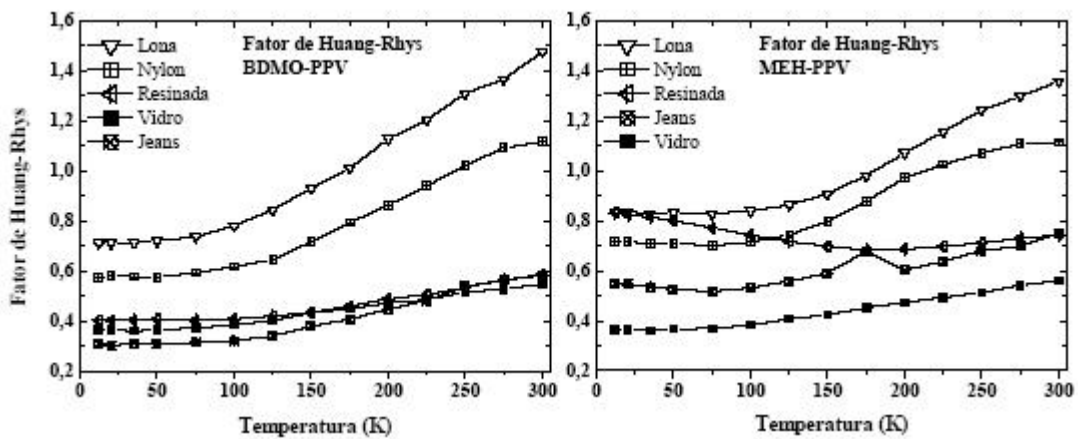


Figura 4.39 – Dependência com a temperatura do fator de Huang-Rhys, S , dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada, vidro e jeans. As linhas sólidas são guias para os olhos.

O fator de Huang-Rhys é maior que o encontrado para o filme depositado sobre vidro em todo o intervalo de temperatura, na maioria dos substratos. Em baixas temperaturas o fator de Huang-Rhys do filme depositado sobre jeans é menor que o do filme sobre vidro. Na temperatura em que o fator de Huang-Rhys torna-se maior que um ocorre a inversão. Para o BDMO-PPV sobre lona e nylon as inversões ocorrem em ~ 175 K e 250 K, respectivamente. No MEH-PPV sobre lona e nylon as inversões ocorrem em ~ 175 K e 225 K, respectivamente. No filme de MEH-PPV sobre lona resinada o fator de Huang-Rhys decresce com o aumento da temperatura.

Na Figura 4.39 mostramos a dependência do comprimento de conjugação com a temperatura para o BDMO-PPV e MEH-PPV sobre têxteis.

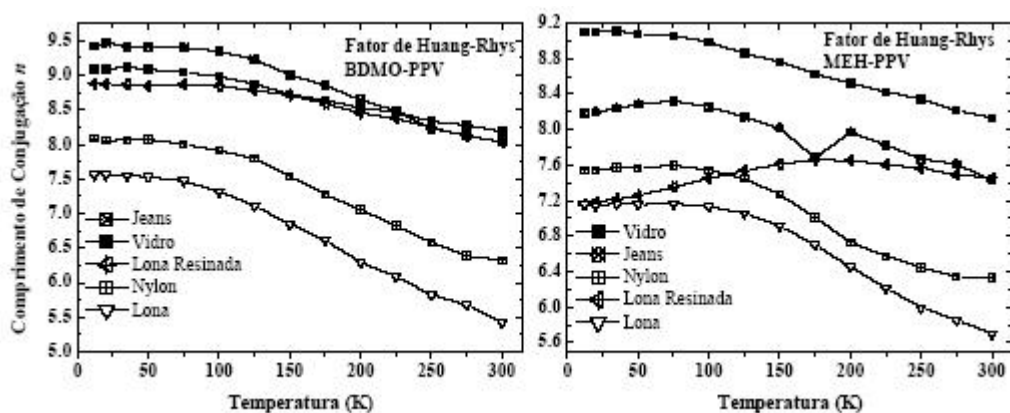


Figura 4.40 – Dependência com a temperatura do comprimento de conjugação, n , calculado com a Eq.(2.52) dos filmes de BDMO-PPV e MEH-PPV depositados sobre lona, nylon, lona resinada, jeans e vidro. As linhas sólidas são guias para os olhos.

O comprimento de conjugação é maior nos filmes que apresentam menor intensidade de interação elétron-fônon, ou seja, menor valor do fator de Huang-Rhys.

Na Figura 4.41 a), b), e c) mostramos os espectros de Raman da lona, BDMO-PPV sobre lona, MEH-PPV sobre lona, respectivamente, obtidos neste trabalho e na Figura 4.41 d) mostramos os espectros de Raman do BDMO-PPV sobre vidro, digitalizado do trabalho do Wantz e colab.[4.9] e considerado como espectro Raman padrão do BDMO-PPV. Segundo Wantz e colab.[4.9] os espectros Raman do MEH-PPV e do BDMO-PPV são idênticos.

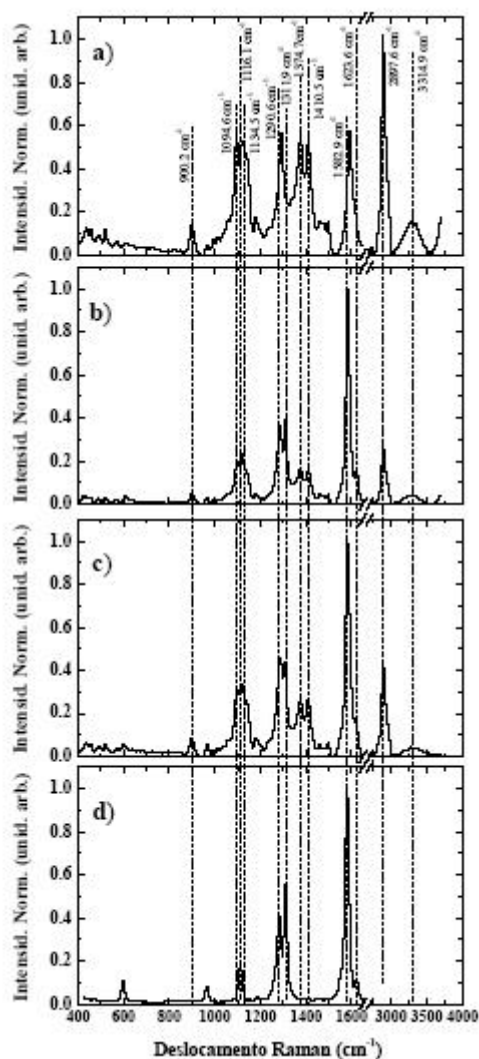


Figura 4.41 – Espectros Raman da a) lona, b) BDMO-PPV sobre lona, c) MEH-PPV sobre lona e d) BDMO-PPV sobre vidro.

Na Figura 4.41 a) a banda mais intensa tem frequência em 2897 cm^{-1} . Os seis picos na região entre 1000 e 1700 cm^{-1} têm aproximadamente metade da intensidade da

banda de frequência em 2897 cm^{-1} . O espectro Raman do BDMO-PPV sobre lona e do MEH-PPV sobre lona mostrados na Figura 4.41 b) e c) apresentam as bandas do polímero mais intensas que as bandas do substrato ($1374,7$ e $1410,5\text{ cm}^{-1}$). Os picos em $1094,6$ e $1134,5\text{ cm}^{-1}$ estão formando uma banda em torno do pico em $1116,1\text{ cm}^{-1}$ do polímero que é o mais ativo em altas temperaturas segundo da Silva e colab..[4.17] O aumento na intensidade em torno do pico em $1116,1\text{ cm}^{-1}$ e os modos de vibração em $1374,7$ e $1410,5\text{ cm}^{-1}$ do substrato de lona, possivelmente estão contribuindo para que a primeira banda vibrônica (01) seja mais intensa que a puramente eletrônica (00) em altas temperaturas.

Na Figura 4.42 a), b), c) e d) mostramos os espectros Raman do nylon, BDMO-PPV sobre nylon, MEH-PPV sobre nylon e BDMO-PPV sobre vidro, respectivamente.

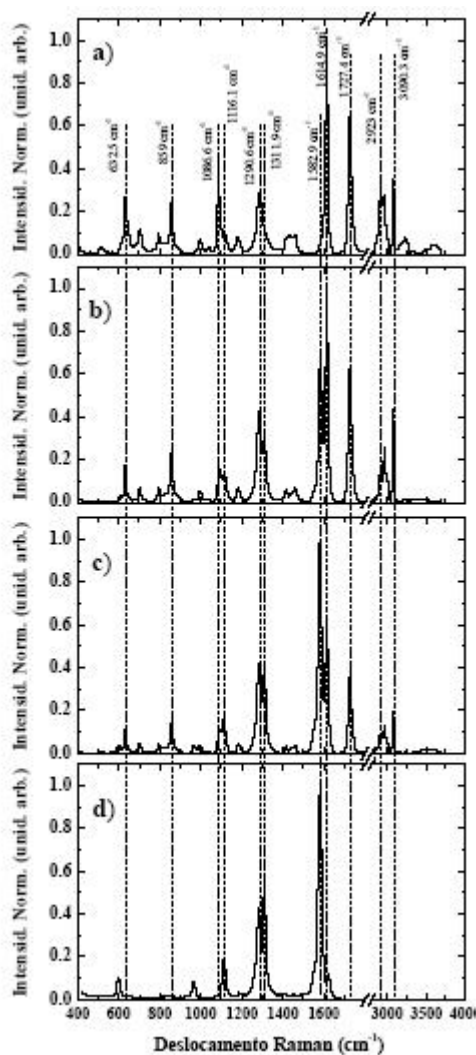


Figura 4.42 – Espectros Raman do a) nylon, b) BDMO-PPV sobre nylon, c) MEH-PPV sobre nylon e d) BDMO-PPV sobre vidro.

Com base em dados da literatura [4.18] podemos atribuir os picos do espectro Raman do nylon, Figura 4.42a): $632,5\text{ cm}^{-1}$ (Amida IV (s C=O)), 859 cm^{-1} (*rocking* CH₂), $1086,6$ e $1116,1\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H), $1290,6\text{ cm}^{-1}$ (balanço CH₂), $1614,9\text{ cm}^{-1}$ (Amida I (n C=O)). Quanto ao pico posicionado em $1727,4\text{ cm}^{-1}$, não encontramos referências sobre ele na literatura. No espectro Raman do BDMO-PPV sobre nylon, Figura 4.42 b), encontramos além dos picos associados ao substrato de nylon os picos referentes ao BDMO-PPV sobre vidro: $1116,1\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil), $1311,9\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C acoplado ao dobramento C-H do grupo vinil), $1582,9\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-C do anel fenil). No espectro Raman do MEH-PPV sobre nylon, Figura 4.42c), encontramos além dos picos associados ao substrato de nylon os picos referente ao MEH-PPV: $1116,1\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil), $1311,9\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C=C acoplado ao dobramento C-H do grupo vinil), $1582,9\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-C do anel fenil). Comparando os espectros Raman do nylon com o do BDMO-PPV sobre vidro, Figura 4.42 a) e d), vemos que no BDMO-PPV existem picos em $1282,2\text{ cm}^{-1}$ e $1622,9\text{ cm}^{-1}$ referentes ao estiramento C-C inter anéis e estiramento C-C do grupo vinil, respectivamente, que são muito próximos em energia dos picos $1290,6\text{ cm}^{-1}$ e $1614,9\text{ cm}^{-1}$ encontrados no nylon. Portanto no espectro Raman do BDMO-PPV e do MEH-PPV sobre o nylon, Figura 4.42 b) e c), os picos em $1290,6\text{ cm}^{-1}$ e $1614,9\text{ cm}^{-1}$ são sobreposições aos modos vibracionais do BDMO-PPV e do nylon. Esta sobreposição pode levar a uma ressonância entre os modos vibracionais do substrato de nylon e do BDMO-PPV, fazendo com que em altas temperaturas a primeira banda vibrônica torne-se mais intensa que a puramente eletrônica. Na Figura 4.39 podemos observar que o fator de Huang-Rhys S (300 K) do BDMO-PPV e do MEH-PPV sobre nylon é bem maior que o filme depositado sobre vidro, indicando que a intensidade do acoplamento elétron-fônon no nylon é maior que no filme depositado sobre vidro.

Na Figura 4.43 a), b), c) e d) mostramos os espectros Raman da lona resinada, BDMO-PPV sobre lona resinada, MEH-PPV sobre lona resinada e BDMO-PPV, respectivamente.

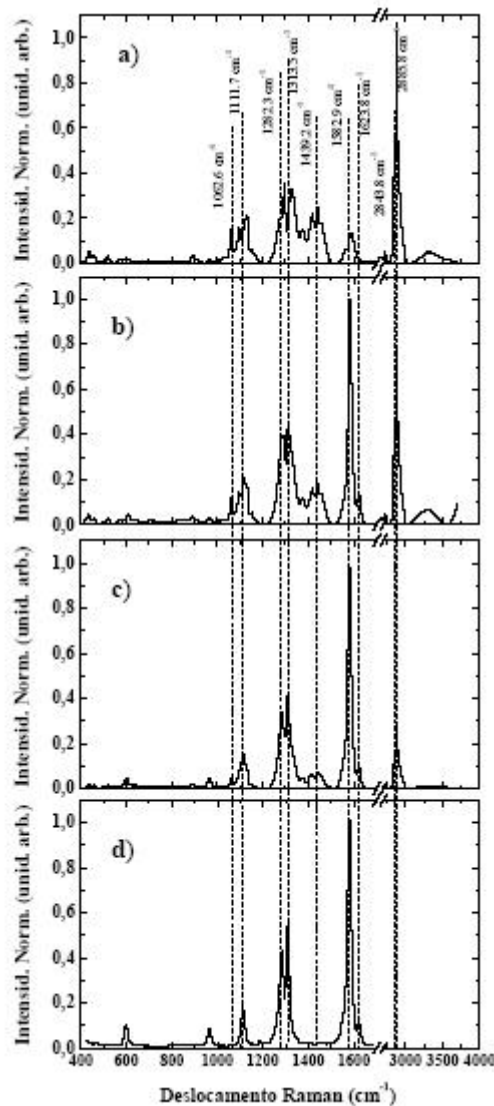


Figura 4.43 – Espectros Raman da a) lona resinada, b) BDMO-PPV sobre lona resinada c) MEH-PPV sobre lona resinada e d) BDMO-PPV sobre vidro.

O espectro Raman da lona resinada tem como principal modo de vibração o modo em $2885,8 \text{ cm}^{-1}$ seguido do modo em $2843,8 \text{ cm}^{-1}$. Os modos na região de 1000 a 1700 cm^{-1} têm baixas intensidades comparadas com a intensidade do pico em $2885,8 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros Raman do BDMO-PPV e MEH-PPV sobre a lona resinada além dos picos referentes ao polímero contêm uma banda de baixa intensidade com máximo em $1439,2 \text{ cm}^{-1}$ associada ao substrato. Possivelmente o fato do substrato não ter modos muito intensos na região entre 1000 e 1700 cm^{-1} faz com que os espectros de PL sejam semelhantes aos normalmente encontrados na literatura sem a inversão da banda vibrônica em relação à banda puramente eletrônica em altas temperaturas ($T \approx 225 \text{ K}$). [4.17]

Na Figura 4.44 a), b), c) e d) mostramos os espectros Raman do jeans, BDMO-PPV sobre jeans, MEH-PPV sobre jeans e BDMO-PPV sobre vidro, respectivamente.

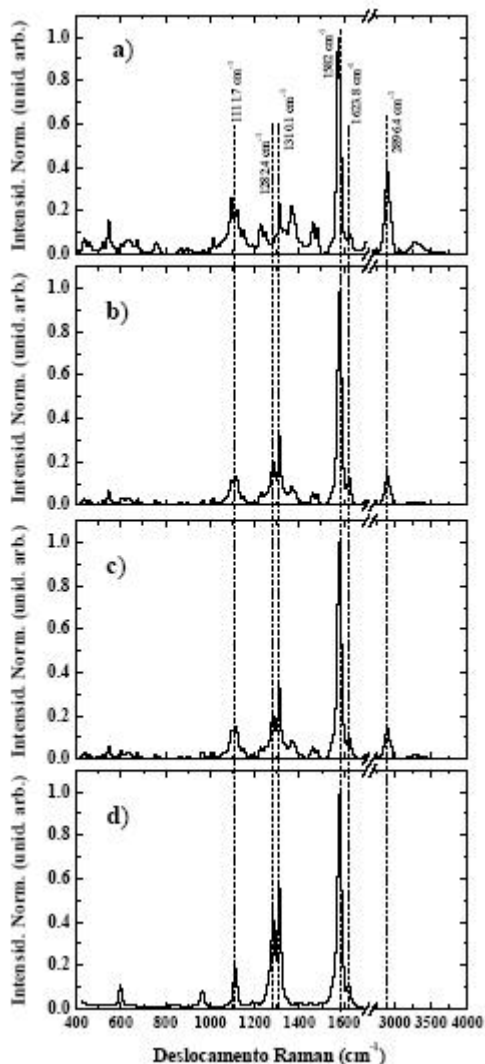


Figura 4.44 – Espectros Raman do a) jeans, b) BDMO-PPV sobre jeans c) MEH-PPV sobre jeans e d) BDMO-PPV sobre vidro.

O espectro Raman do substrato de jeans mostra uma banda na região de alta frequência com máximo em $2896,4 \text{ cm}^{-1}$ e intensidade de $\sim 40\%$ da intensidade do pico em 1582 cm^{-1} que está no intervalo de maior atuação dos modos de vibração do polímero e tem mesma frequência de vibração do modo estiramento C-C do anel fenil. O pico em 1582 cm^{-1} também é o mais intenso no espectro Raman do BDMO-PPV e do MEH-PPV sobre o jeans e os picos em 1282 e $1310,1 \text{ cm}^{-1}$ são $\sim 70\%$ menos intensos que o pico principal. Na Figura 4.44 d) vemos que a intensidade desses picos é cerca de $\sim 50\%$ da intensidade do modo de vibração principal. O espectro de PL do filme sobre jeans apresenta a segunda banda

vibrônica (02) bem definida. Possivelmente a forma da segunda banda vibrônica (02) de PL está sendo influenciada pelo modo vibracional do jeans em $2896,4 \text{ cm}^{-1}$. Modos vibracionais com frequências próximas de 2800 cm^{-1} estão localizados na região da segunda banda (02). Todos os substratos têxteis analisados possuem modos nesta região. Os espectros de PL dos filmes sobre lona e nylon são influenciados principalmente pelos modos vibracionais da região entre 1000 e 1700 cm^{-1} . Estes modos aumentam a intensidade e a largura da primeira banda vibrônica (01) de PL sobrepondo-a sobre a segunda banda (02).

Em resumo, os espectros de PL em substratos têxteis apresentam o comportamento típicos dos polímeros derivados do PPV, *blueshift* e decréscimo da intensidade dos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00), com o aumento da temperatura. Filmes depositados sobre lona e nylon para ambos polímeros apresentam um comportamento atípico. Com o aumento da temperatura a intensidade da primeira banda vibrônica (01) supera a intensidade do pico (00). Isto é atribuído a uma possível ressonância entre os modos vibracionais dos substratos de lona e nylon com os fônons do MEH-PPV e BDMO-PPV. Na lona resinada os modos na região entre 1000 e 1700 cm^{-1} são muito pouco intensos e os espectros de PL são semelhantes aos normalmente encontrados na literatura. No jeans o modo de vibração em $2896,4 \text{ cm}^{-1}$ possivelmente está influenciando na forma de linha de PL dos filmes de polímeros definindo melhor a segunda banda vibrônica (02) que normalmente se apresenta como um ombro na região de baixa energia.

4.6 CONJUNTO F – BDMO-PPV SOBRE CELULOSE (MADEIRAS E PAPEL)

Este conjunto é composto pelas amostras de BDMO-PPV depositado sobre madeiras e papel. Na Figura 4.45 mostramos os espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre madeiras e vidro.

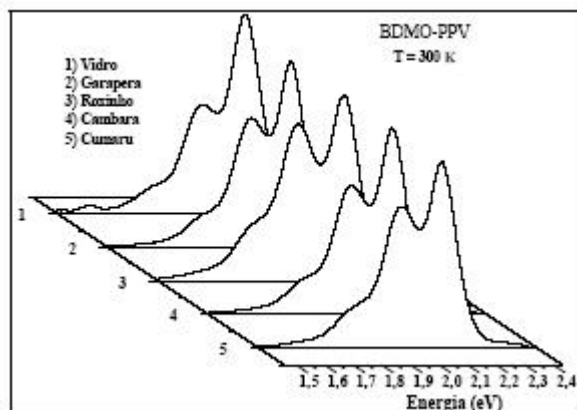


Figura 4.45 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre madeiras e vidro.

Os espectros a 300 K têm formas semelhantes com pequenas variações na intensidade da primeira banda vibrônica. Comparando com o vidro e os metais, a intensidade da primeira banda vibrônica é ligeiramente maior.

Na Figura 4.46 mostramos os espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre a) garapera, b) roxinho, c) cambará, d) cumaru na direção de crescimento da árvore, vertical (linha sólida) e na direção perpendicular ao crescimento da árvore, horizontal (linha tracejada).

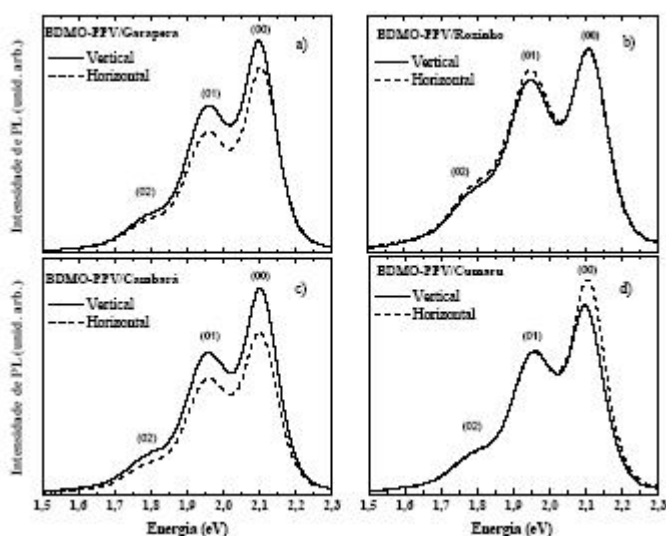


Figura 4.46 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre a) garapera, b) roxinho, c) cambará e d) cumaru. Vertical refere-se à direção de crescimento da árvore e horizontal à direção perpendicular ao crescimento.

Verifica-se que a da madeira em que se depositada o filme pouco influencia na forma de linha de PL.

Na Figura 4.47 mostramos os espectros de PL a 300 K em três diferentes posições dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre cumaru a) na direção de crescimento da árvore e b) na direção perpendicular ao crescimento da árvore.

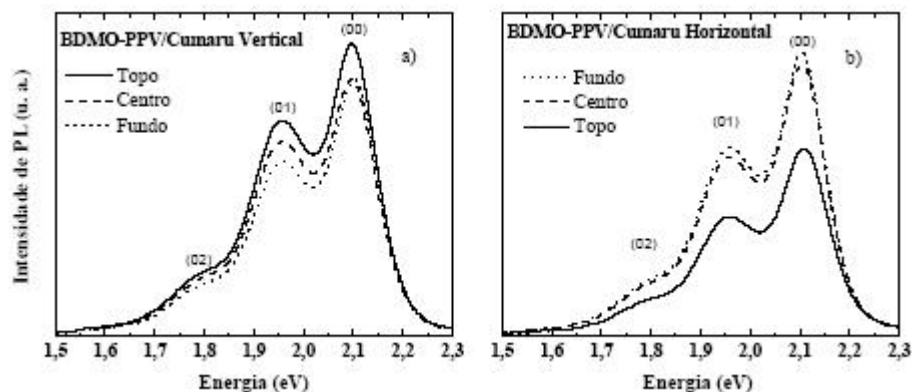


Figura 4.47 – Espectros de PL a 300 K dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre cumaru a) na vertical e b) na horizontal. Topo (linha sólida), centro (linha tracejada) e fundo (linha pontilhada) refere-se às posições na amostra em que foram realizadas as medidas.

As medidas de PL em três posições diferentes das amostras indicam que o filme de BDMO-PPV depositado sobre cumaru na direção de crescimento da árvore é mais homogêneo que o depositado na direção perpendicular ao crescimento da árvore. A diferença na intensidade do espectro de PL do filme de BDMO-PPV sobre cumaru na posição Topo pode ser explicada por uma variação na espessura do filme.

Na Figura 4.48 mostramos os espectros de PL com variação da temperatura do filme de BDMO-PPV sobre cumaru. No detalhe mostramos a dependência da HWHM do pico puramente eletrônico em função da temperatura.

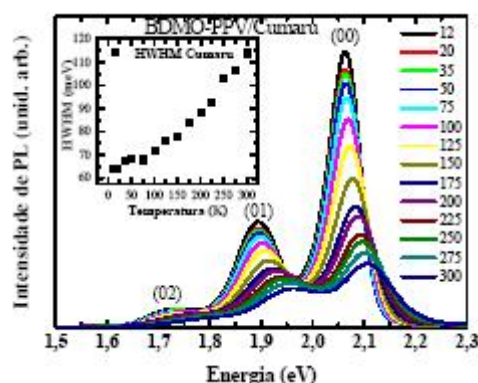


Figura 4.48 – Espectros de PL com variação da temperatura dos filmes de BDMO-PPV sobre cumaru. No detalhe mostramos a dependência da HWHM do pico puramente eletrônico em função da temperatura.

O deslocamento para maiores energias do pico puramente eletrônico e o decréscimo da intensidade integrada de PL com o aumento da temperatura estão ambos associados ao aumento da desordem térmica quando a temperatura aumenta. A meia largura de linha aumenta com o aumento da temperatura devido às flutuações térmicas da cadeia (torções) que acontece em cada sítio da amostra (alargamento homogêneo).[4.14] Na Figura 4.49 mostramos os ajustes da variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada, e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), o fator de Huang-Rhys e o comprimento de conjugação com a temperatura.

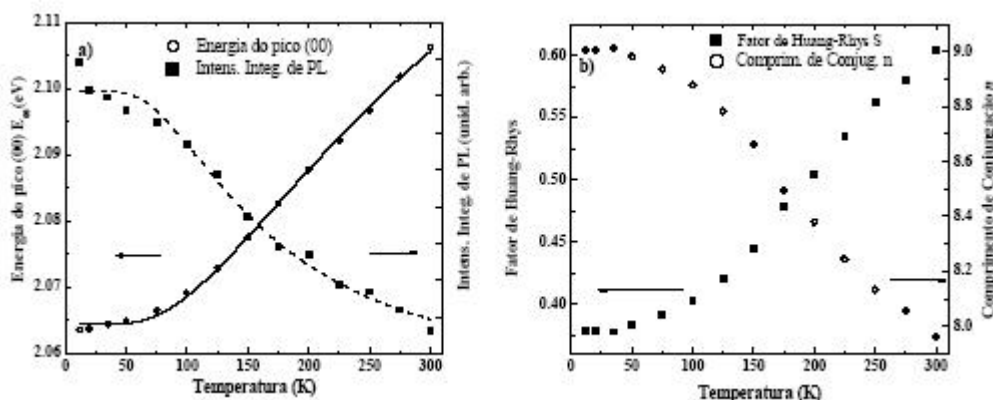


Figura 4.49 – a) Variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), e b) do fator de Huang-Rhys, e do comprimento de conjugação com a temperatura.

As equações 2.45 e 2.46 ajustam bem os resultados experimentais e os parâmetros de ajuste estão coerentes com os encontrados para os outros conjuntos de

amostras. Uma comparação entre os diferentes conjuntos de amostras é feita no item 4.7. O fator de Huang-Rhys tem valor um pouco maior que o encontrado para o filme depositado sobre vidro em todo o intervalo de temperatura.

Na Figura 4.50 mostramos os espectros de PL com variação da temperatura do filme de BDMO-PPV sobre papel. No detalhe apresentamos a dependência da meia largura de linha a meia altura com a temperatura.

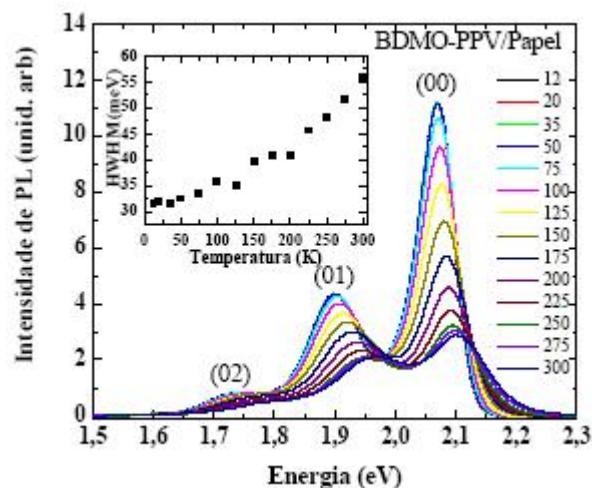


Figura 4.50 – Espectros de PL com variação da temperatura do filme de BDMO-PPV sobre papel. No detalhe apresentamos a dependência da meia largura de linha a meia altura (HWHM) com a temperatura.

O espectro de PL do BDMO-PPV sobre papel apresenta o comportamento característico: deslocamento para maiores energias, aumento da meia largura de linha, e decréscimo da intensidade integrada, com o aumento da temperatura. Na Figura 4.51 mostramos os ajustes da variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada, e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), o fator de Huang-Rhys e o comprimento de conjugação com a temperatura.

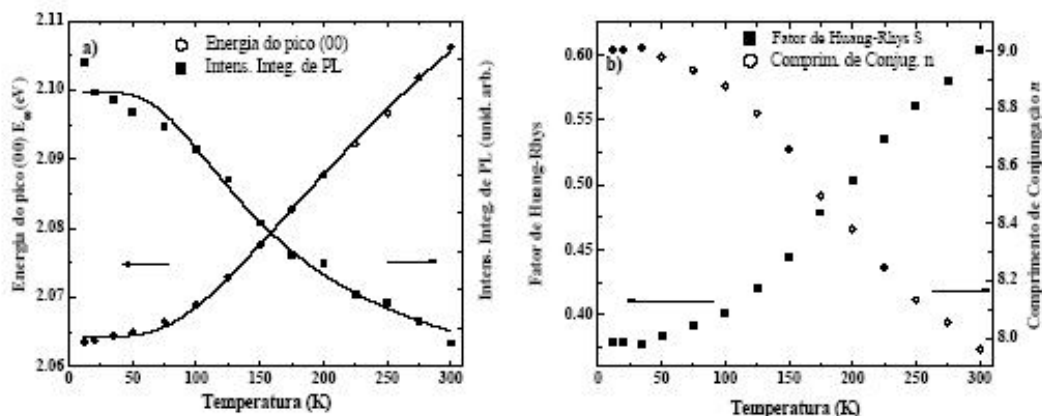


Figura 4.51 – a) Variação da transição puramente eletrônica, da intensidade integrada e seus respectivos ajustes (linhas sólidas) com as Eq. (2.49) e a Eq. (2.50), e b) do fator de Huang-Rhys com a temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 4.51 são semelhantes aos obtidos para o filme depositado sobre madeira e demais substratos. As equações 2.45 e 2.46 ajustam bem os resultados experimentais e os parâmetros de ajuste estão coerentes com os encontrados para os outros conjuntos de amostras. Uma comparação entre os diferentes conjuntos de amostras é feita no item 4.7. O fator de Huang-Rhys tem valor um pouco maior que o encontrado para o filme depositado sobre vidro em todo o intervalo de temperatura.

Em resumo, a dependência das propriedades ópticas dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre cumaru e papel apresenta comportamentos conhecidos na literatura, tais como, *blueshift* e diminuição da intensidade das transições nos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00) e do fator de Huang-Rhys com o aumento da temperatura. Comparando com os resultados obtidos para o vidro nota-se que os fatores de Huang-Rhys apresentam valores maiores que o do filme sobre vidro em todo o intervalo de temperatura.

4.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO CONJUNTO C AO CONJUNTO F

Apresentamos aqui uma comparação entre os resultados obtidos para os conjuntos C, D, E, e F e comparamos os principais parâmetros de ajuste e o fator de Huang-Rhys de todos os substratos.

Na Figura 4.52 apresentamos os parâmetros de ajuste da variação da energia da transição puramente eletrônica E_{00} com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F, dada pela Eq. (2.49), $E_{00}(T) = E_0 + \Delta E / \exp(\varepsilon / k_b T)$ onde E_0 é o *gap* de energia em $T = 0$ K,

$\Delta E = E_1/n_0$, onde E_1 é uma energia que depende do material polimérico e n_0 é o grau de conjugação efetivo em altas temperaturas, e ε é a energia necessária para efetuar as mudanças conformacionais (rotações entre monômeros, dobramentos, estiramentos,...) nas moléculas poliméricas.

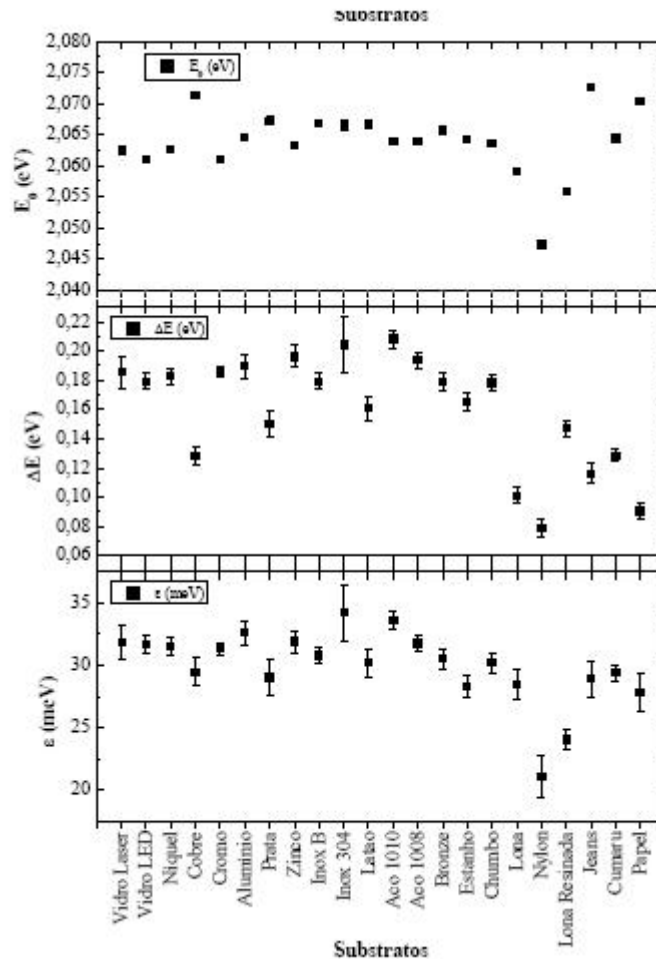


Figura 4.52 – Parâmetros de ajuste da variação da energia da transição puramente eletrônica $E_{00}(T)$ com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F.

Os parâmetros E_0 , ΔE e ε têm valores muito próximos para todos os substratos utilizados. A maior divergência de valores está dentro do conjunto E (substratos têxteis). Esta divergência deve estar associada ao controle da temperatura, pois quando intercalamos o substrato e o filme entre o dedo frio e a lâmina de cobre não é possível garantir que a temperatura do filme seja a mesma que a do dedo frio.

Na Figura 4.53 apresentamos os parâmetros de ajuste da variação da intensidade integrada de PL $I(T)$ com a temperatura dos substratos contidos nos conjuntos C

ao F, dada pela Eq. (2.50), $I = I_0(0) / [1 + B \exp(-E_{at} / k_B T)]$, onde $I_0(0)$ é a intensidade em $T = 0$ K, B é um parâmetro de ajuste, E_{at} é a energia de ativação dos processos não radiativos e k_B é a constante de Boltzmann.

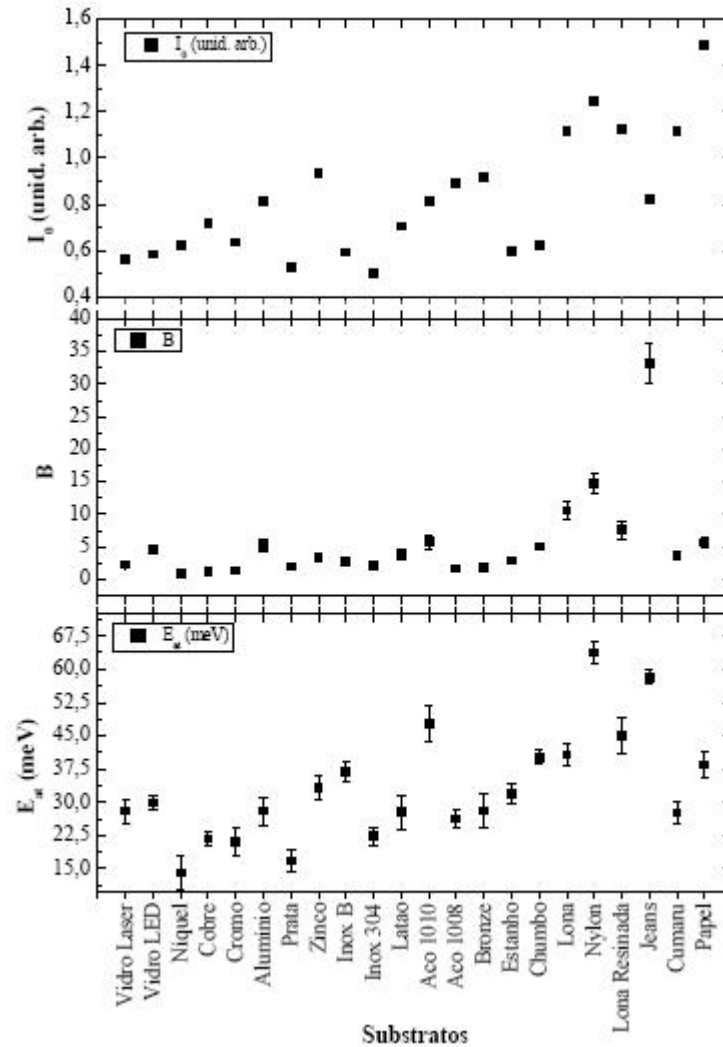


Figura 4.53 – Parâmetros de ajuste da variação da intensidade integrada de PL $I(T)$ com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F.

Novamente, a maior diferença de valores está no conjunto E, principalmente o parâmetro B. Os valores nos conjuntos C, D e F estão entre 0 e 5 e para o conjunto E estão entre 7 e 35, possivelmente devido à dificuldade para se obter um bom controle da temperatura.

Na Figura 4.54 mostramos a variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura dos substratos dos conjuntos C ao F.

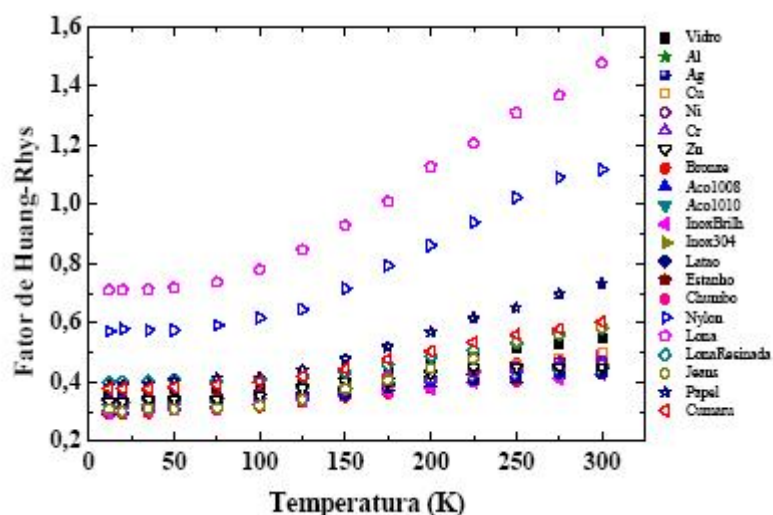


Figura 4.54 – Variação do fator de Huang-Rhys com a temperatura dos substratos dos Conjuntos C ao F.

O valor do fator de Huang-Rhys varia pouco com a temperatura e na maioria dos substratos está no intervalo de 0,30 a 0,40 para $T < 75$ K e entre 0,4 e 0,6 para $T > 225$ K, exceto para os filmes depositados sobre lona e nylon que apresentam valores maiores.

Em resumo, comparando os resultados obtidos para filmes depositados sobre os diversos tipos de substratos observa-se que as propriedades ópticas dadas pelos parâmetros analisados não estão sendo influenciadas pelos diferentes tipos de substratos. Estes resultados sugerem que substratos, como tecidos, madeira e papel, podem ser empregados para o desenvolvimento de inovações tecnológicas.

4.8 CONJUNTO G – OLED'S DE MEH-PPV E BDMO-PPV

Este conjunto é composto dos dispositivos OLED. Os OLED's são estruturados da seguinte forma: Vidro/FTO/PEDOT-PPS/Camada Ativa (MEH-PPV ou BDMO-PPV)/Al. Na Figura 4.55 mostramos os espectros de absorção das amostras a) B700, b) M700.

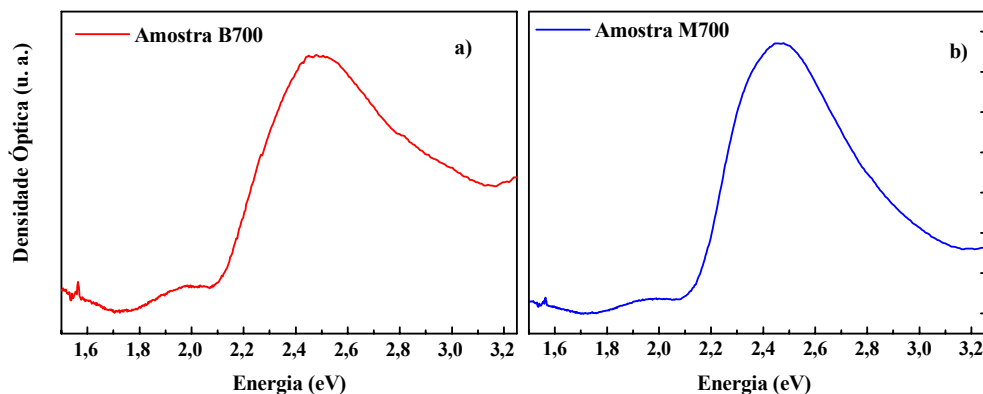


Figura 4.55 – Espectros de absorção das amostras a) B700 e b) M700.

O máximo de absorção das amostras B700 e M700 está em 2,50 eV e 2,46 eV, respectivamente. Estes valores estão próximos dos encontrados na literatura.

Na Figura 4.56 mostramos a disposição dos contatos e resistência ôhmica, medida com multímetro, de cada contato (OLED) das amostras B700 e M700. Como pode ser visto, em cada amostra temos três dispositivos OLED.

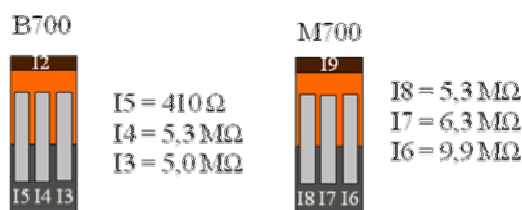


Figura 4.56 – Disposição dos contatos e resistência ôhmica de cada contato (OLED) das amostras B700 e M700.

Em geral dispositivos com resistência muito baixa, da ordem de ohms, queimam em segundos devido, provavelmente, ao fato de que a camada polimérica seja muito fina ou o contato de alumínio esteja em curto circuito com o FTO. Os melhores OLED são os que têm resistência em torno de Kohms ou Mohms.

Na Figura 4.57 mostramos os espectros de eletroluminescência dos OLED's I7 e I8 da amostra M700.

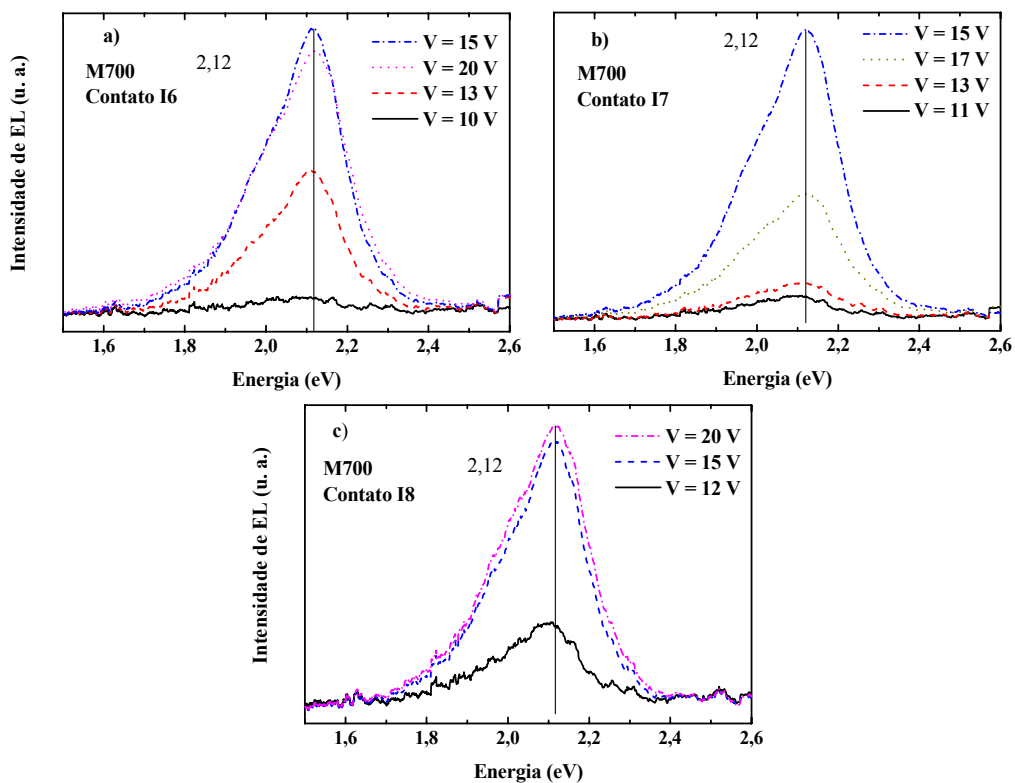


Figura 4.57 – Eletroluminescência dos contatos a) I6, b) I7, c) I8 da amostra M700.

A posição em energia do pico de EL ($\sim 2,12$ eV) não varia com o aumento da tensão aplicada em cada OLED. Com o aumento da tensão a intensidade aumenta até um valor máximo que depende da qualidade do dispositivo e depois diminui mesmo aplicando-se tensões maiores devido a efeitos de degradação. Na Figura 4.58 mostramos o espectro de PL normalizado do MEH-PPV sobre vidro (linha sólida), espectros de EL dos OLED's I6 (linha tracejada), I7 (linha pontilhada) e I8 (linha traço ponto).

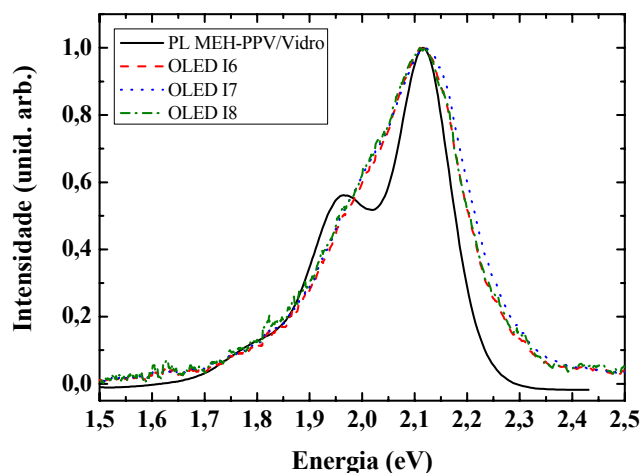


Figura 4.58 – Espectro de PL normalizado do MEH-PPV sobre vidro (linha sólida), espectros de EL dos OLED's I6 (linha tracejada), I7 (linha pontilhada) e I8 (linha traço ponto).

A posição dos picos de PL e EL é 2,12 eV para ambos, o que sugere que a emissão se origine do mesmo nível de energia.[4.19] A grande diferença entre os espectros de EL e PL está na largura de linha. Possivelmente os éxcitons gerados eletricamente têm distribuições largas com diferentes energias, levando a um maior alargamento espectral não homogêneo.[4.20]

Na Figura 4.59 mostramos as curvas características IxV dos OLED's da amostra B700.

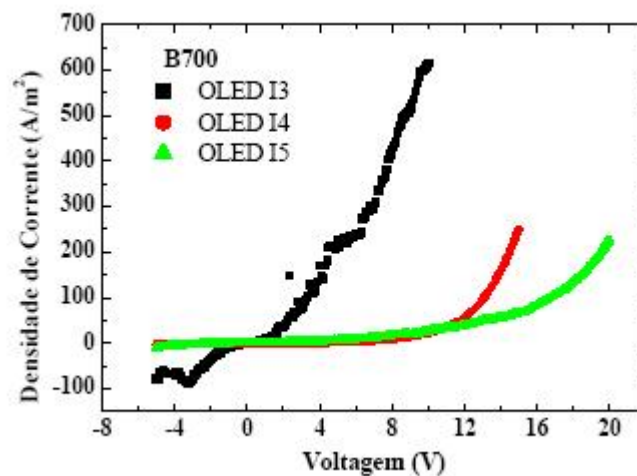


Figura 4.59 – Densidade de corrente versus voltagem dos OLED's I3 (quadrado sólido), I4 (círculo sólido) e I5 (triângulo sólido) da amostra B700.

O OLED I3 apresenta uma curva quase linear, indicando que dispositivo apresenta algum defeito estrutural. As curvas referentes aos OLED's I4 e I5 apresentam o comportamento característico dos diodos. A tensão de ativação é de $\sim 11,7$ V, para o OLED I4 e $\sim 16,6$ V para o I5. Os OLED's da amostra B700 não eletroluminescem, possivelmente devido à baixa densidade de corrente de operação (~ 250 A/m²) mesmo em tensões maiores que a tensão de ativação.

Na Figura 4.60 mostramos curvas IxV dos OLED's da amostra M700.

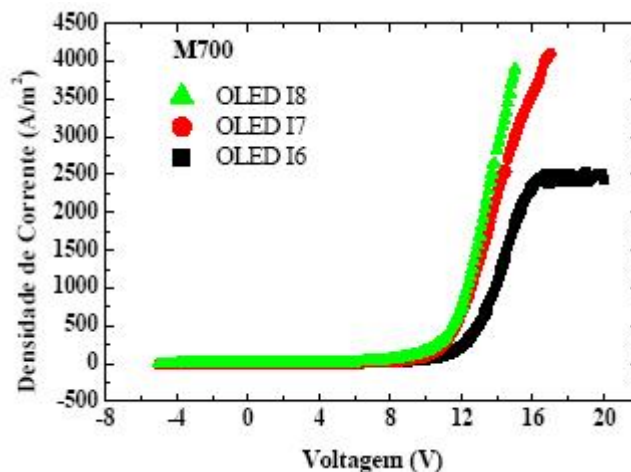


Figura 4.60 – Densidade de corrente *versus* voltagem dos OLED's I6 (quadrado sólido), I7 (círculo sólido) e I8 (triângulo sólido) da amostra M700.

Os OLED's I6, I7 e I8 apresentam comportamento característico de um diodo emissor de luz com tensões de ativação em 12,4 V, para o I6 e 11,5 V para os OLED's I7 e I8. Um dos fatores que contribui para o alto valor da tensão de ativação é a grande diferença entre a LUMO do MEH-PPV (3,2 eV) e a função trabalho do Al ($\phi = 4,2$ eV). Esta diferença é denominada barreira de injeção. Esta barreira é normalmente reduzida utilizando-se cátodos com metais de baixa função trabalho, como o Ca ($\phi = 2,9$ eV), ligas metálicas, como LiF:Al, e a fabricação de dispositivos multicamadas.[4.21] Nos OLED's deste trabalho a barreira entre o ânodo (FTO – $\phi = 4,2$ eV) e HOMO (5,3 eV) foi reduzida utilizando o poli(3,4 - etilenodioxítiofeno)/poli(estirenosulfonato) PEDOT:PSS, ($\phi = \sim 5,2$ eV) como camada injetora de buracos que também é responsável por um aumento da taxa de retificação em diodos orgânicos.[4.22,4.23]

Em resumo, os espectros de eletroluminescência e as curvas IxV indicam inicialmente que o MEH-PPV possibilita a preparação de OLED's com menor tensão de ativação que o BDMO-PPV. Este resultado inicial necessita, entretanto de um estudo mais sistemático, uma vez que a tensão de ativação é muito alta comparada com resultados da literatura.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONJUNTO A – MEH-PPV SOBRE VIDRO

Os resultados obtidos mostram um aumento da energia de transição de PL dos picos (00), (01) e (02) com o aumento da temperatura, típico dos polímeros conjugados. Este aumento da energia é explicado pelo aumento do comprimento de conjugação efetivo (n) com a diminuição da temperatura do filme, devido à supressão da desordem térmica. A comparação da homogeneidade dos filmes com a velocidade de rotação em que foram preparados confirmou que filmes mais homogêneos são aqueles preparados em maior velocidade de rotação. Em baixas temperaturas os espectros de PL da amostra A1000 (1000 rpm) mostraram um pico estreito para transição puramente eletrônica e uma série de bandas vibrônicas que revelam o acoplamento com diferentes modos vibrônicos. A dependência dos parâmetros (energia, largura de linha, intensidade) do pico (00) com a temperatura e seus ajustes nos deram uma boa visão do comportamento físico da amostra analisada. O ajuste dos espectros de PL com gaussiana leva a bons resultados se realizado fixando o máximo das gaussianas com a máxima energia das transições (00) e (01) e deixando a banda (02) livre.

5.2 CONJUNTO B – MEH-PPV SOBRE COBRE

Os ajustes da forma de linha de PL obtidos com o modelo desenvolvido por Cury e colab. [4.4] nos permitiram fazer uma análise sistemática da contribuição dos diferentes modos vibracionais que formam as bandas vibrônicas com a temperatura, um vez que a descrição baseada na razão I_{01}/I_{00} é adequada apenas no caso de termos modos vibracionais isolados como em polímeros que só tem um modo vibracional ativo. Em baixas temperaturas o principal modo vibracional é o de maior frequência, associado ao estiramento C-C do anel fenil, e em altas temperaturas os dois modos de frequência s mais baixas, associados ao estiramento C-C acoplado ao dobramento C-H do anel fenil e ao estiramento C-C inter-anéis, dominam a interação elétron-fônon.

5.3 CONJUNTO C – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE VIDRO

A dependência das propriedades ópticas dos filmes de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre vidro apresenta comportamentos conhecidos na literatura, tais como, aumento da energia de transição, diminuição da intensidade das transições nos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00) e do fator de Huang-Rhys com o aumento da temperatura.

5.4 CONJUNTO D – BDMO-PPV SOBRE METAIS

Os resultados obtidos neste conjunto, tais como: o deslocamento dos espectros de PL para maiores energias, o decréscimo da intensidade integrada de PL, o aumento da largura de linha do pico (00), com o aumento da temperatura e seus respectivos parâmetros de ajuste estão coerentes com os encontrados no conjunto C (substrato de vidro) e outros substratos encontrados na literatura. O fator de Huang-Rhys é menor para os substratos de metal comparado com o vidro em todo o intervalo de temperatura analisado. O fator de Huang-Rhys decresce com o aumento da refletividade nos metais usados como substrato.

5.5 CONJUNTO E – MEH-PPV E BDMO-PPV SOBRE TÊXTEIS

Os espectros de PL em substratos têxteis apresentam o comportamento típicos dos polímeros derivados do PPV, tais como o, aumento da energia de transição e decréscimo da intensidade dos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00), com o aumento da temperatura. Os filmes depositados sobre lona e nylon apresentam um comportamento atípico, com a intensidade da primeira banda vibrônica (01) superando a intensidade do pico (00) com o aumento da temperatura. Isto é atribuído a uma possível ressonância entre os modos vibracionais dos substratos de lona e nylon com os fônons do MEH-PPV e BDMO-PPV. No jeans o modo de vibração em $2896,4 \text{ cm}^{-1}$ possivelmente está influenciando na forma de linha de PL dos filmes de polímeros definindo melhor a segunda banda vibrônica (02), que normalmente se apresenta como um ombro na região de baixa energia.

5.6 CONJUNTO F – BDMO-PPV SOBRE CELULOSE (MADEIRA E PAPEL)

A dependência das propriedades ópticas dos filmes de BDMO-PPV depositados sobre cumaru e papel apresenta comportamentos conhecidos na literatura, tais como, *blueshift* e diminuição da intensidade das transições nos espectros de PL, aumento da largura de linha do pico (00) e do fator de Huang-Rhys com o aumento da temperatura. Comparando com os resultados obtidos para o filme depositado sobre vidro nota-se que o fator de Huang-Rhys apresenta valores maiores que os dos filmes sobre vidro em todo o intervalo de temperatura.

5.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DO CONJUNTO C AO CONJUNTO F

Comparando os resultados obtidos para filmes depositados sobre os diversos tipos de substratos observa-se que as propriedades ópticas dadas pelos parâmetros analisados não estão sendo influenciadas pelos diferentes tipos de substratos. Estes resultados sugerem que substratos, como tecidos, madeira e papel, podem ser empregados para o desenvolvimento de inovações tecnológicas.

5.8 CONJUNTO G – OLED'S DE MEH-PPV E BDMO-PPV

Os espectros de eletroluminescência e as curvas IxV indicam inicialmente que o MEH-PPV possibilita a preparação de OLED's com menor tensão de ativação que o BDMO-PPV. Este resultado inicial necessita, entretanto de um estudo mais sistemático, uma vez que a tensão de ativação é muito alta comparada com resultados da literatura.

Uma série de extensões pode ser desenvolvida na seqüência. Listamos algumas a seguir:

- Ajustar a forma de linha de PL dos filmes depositados sobre lona e nylon com o modelo proposto por Cury e colab. até a temperatura onde ocorre a inversão dos picos (00) e (01) ou por um outro modelo proposto por Marletta e colab., para que possamos analisar qual o comportamento do modos de vibração com o aumento da temperatura.
- Ajustar a variação com a temperatura da transição puramente eletrônica (00) e da largura de linha a meia altura (FWHM) do pico (00) com modelos utilizados para semicondutores inorgânicos.

- Fazer OLED's mais eficientes, utilizando a técnica de multicamadas. Inserindo camadas injetoras e transportadoras de cargas.

6 REFERÊNCIAS**6.1 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1**

[1.1] RANBY, B. in *Conjugated Polymers and Related Materials – The Interconnection of Chemical And Electronic Structure*. Edited by W. R. Salaneck, I. Lundström and B. Ranby. Oxford Science Publications (1993) 502p.

[1.2] CAMPBELL, I. M. *Introduction to Synthetic Polymers*. Oxford Science Publications (1994) 213p.

[1.3] G. Min, *Synth. Met.* **102**, 1163-1166, (1999).

[1.4] W.J. Feast, J. Tsibouklis, K.L. Pouwer, L. Gronendaal, and E.W. Meijer, *Polymer* **37**, 5017 (1996).

[1.5] M.G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News* **3**, 36 (1990).

[1.6] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **579**, 1977.

[1.7] <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/index.html>

[1.8] <http://www.chemguide.co.uk/basicorg/bonding/benzene.html>

[1.9] S. Kivelson, J. R. Shrieffer, A. J. Heeger, W. P. Su, *Rev. of Mod. Phys.* **60**, 781 (1988) and A. J. Heeger, *Synth. Met.* **125**, 23 (2002).

[1.10] M. Côté, *Physics in Canada*, **29**, 1 (2003).

[1.11] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **347**, 539 (1990).

[1.12] L. A. Cury, *Absorção e Fotoluminescência em Polímeros Conjugados*, Comunicação Interna DF/ICEX/UFMG 2004.

[1.13] A. W. Grice and D. D. C. Bradley, M. T. Bernius, M. Inbasekaran, W. W. Wu, and E. P. Woo, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 629 (1998).

- [1.14] J. Liu, Y. Shi, L. Ma, and Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **88**, 605 (2000).
- [1.15] F. Shen, F. He, D. Lu, Z. Xie, W. Xie, Y. Ma, and B. Hu, *Semicond. Sci. Technol.* **21**, L16 (2006).
- [1.16] H. Kim, J. Y. Kim, K. Lee, Y. Park, Y. Jin, H. Suh, *Current Appl. Phys.* **1**, 139 (2001).
- [1.17] N. Tessler, G. J. Denton, R. H. Friend, *Nature* **382**, 695 (1996).
- [1.18] S. Brazovskii, N. Kirova, A. R. Bishop, *Opt. Mater.* **9**, 465 (1998).
- [1.19] N. Kirova, S. Brazovskii, A. R. Bishop, *Synth. Met.* **100**, 29 (1999).
- [1.20] E. K. Miller, D. Yoshida, C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **59**, 4661 (1999).
- [1.21] E. K. Miller, C. Y. Yang, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **62**, 6889 (2000).
- [1.22] S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, L. C. Poças, D. O. Toghinho Filho, J. R. Leite, *Braz. J. of Phys.* **34**, 517 (2004). E referências deste trabalho.
- [1.23] C. L. Gettinger, A. J. Heeger, J. M. Drake, D. J. Pine, *J. Chem. Phys.* **101**, 1673 (1994).
- [1.24] F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, R. A. Nogueira, *J. Chem. Phys.* **119**, 9777 (2003).
- [1.25] K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7155 (1993).
- [1.26] D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1982 (1991).
- [1.27] I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **75**, 1656 (1994).
- [1.28] J. C. Scott, J. H. Kaufman, P. J. Brock, R. DiPietro, J. Salem, J. A. Goitia, *J. Appl. Phys.* **79**, 2745 (1996).

- [1.29] X. Yang, Y. Mo, W. Yang, G. Yu, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 563 (2001).
- [1.30] G. Kranzelbinder and G. Leising, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 729 (2000).
- [1.31] V. Cimrova, M. Remmers, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **8**, 146 (1996).
- [1.32] G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignal, A. S. Barrière, J. P. Parneix, *J. Appl. Phys.* **97**, 034505 (2005).
- [1.33] A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7155 (1993).
- [1.34] N. F. Colaneri, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes and C. W. Spangler, *Phys. Rev. B*, **42**, 11670 (1990).
- [1.35] D. D. C. Bradley, A. R. Brown, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, A. B. Holmes, K. D. Mackay and R. N. Marks, *Synth. Met.*, **41-43**, 3135 (1991).
- [1.36] S.C. Graham, D.D.C. Bradley, R.H. Friend and C. Spangler, *Synth. Met.* **41-43**, 1277 (1991).
- [1.37] J. Obrzut and F. E. Karasz, *J. Chetn. Phys.*, **87**, 2349 (1987).
- [1.38] Furukawa, K. Mizuro, A. Matsui, S. D. D. V. Rughooputhand, W. C. Walker, *J. Phys. Sot. Jpn.* **58**, 2976 (1989).
- [1.39] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **44**, 8652 (1991).
- [1.40] S. Heun, R. F. Mahrt, A. Greiner, U. Lemmer, H. Bässler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn and A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 241 (1993).
- [1.41] S. Lefrant, E. Perrin and J. P. Buisson, *Synth. Met.* **29**, E91 (1989).
- [1.42] D. D. C. Bradley, R. H. Friend, H. Lindemberger and S. Roth, *Polymer*, **27**, 1709 (1986).

[1.43] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk and K. Miillen, *J. Chem Phys.* **95**, 3191 (1991).

[1.44] B. Tian, G. Zerbi and K. Miillen, *J. Chem. Phys.* **95**, 3198 (1991).

[1.45] A. Sakamoto, Y. Furukawa and M. Tasumi, *J. Phys. Chem.* **96**, 3870 (1992).

[1.46] A. Sakamoto, Y. Furukawa and M. Tasumi, *Synth. Met.* **55-57**, 593 (1993).

[1.47] N. Tessler, N. T. Harrison, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **10**, 64 (1998).

[1.48] N. Tessler, *Adv. Mater.* **11**, 363 (1999).

[1.49] M. Abkowitz, J. S. Facci, and J. Rehm, *J. Appl. Phys.* **83**, 2670 (1998).

[1.50] G. G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, and J. C. Scott, *Phys. Rev. B* **58**, R13411 (1998).

[1.51] B. K. Crone, I. H. Campbell, P. S. Davids, and D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3162 (1998).

[1.52] H.H. Kuhn, AATCC's International Conference and Exhibition, Atlanta, USA, September 28–October 1, 1997. Book of Papers, 1997, p. 114.

[1.53] H. H. Kuhn, A.D. Child, W.C. Kimbrell, *Synth. Met.* **71**, 2139 (1995).

[1.54] J. P. Boutros, R. Jolly, C. Petrescu, *Synth. Met.* **85**, 1405 (1997).

[1.55] E. Hakansson, A. Kaynak, T. Lin, S. Nahavandi, T. Jones, E. Hu, *Synth. Met.* **144**, 21 (2004).

[1.56] D. Kincal, A. Kumar, A.D. Child, J.R. Reynolds, *Synth. Met.* **92**, 53 (1998).

[1.57] B.P.J. de Lacy Costello, P. Evans, N.M. Ratcliffe, *Analyst* **121**, 793 (1996).

[1.58] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta* **39**, 273 (1994).

[1.59] A. Mohammadi, O. Inganas, I. Lundstrom, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 947 (1986).

[1.60] P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chem. Rev.* **97**, 207 (1997).

[1.61] G. F. Wang, X. M. Tao, H. M. Hang, *Color. Techno* **121**, 132 (2005)

[1.62] H. H. Kuhn, A. D. Child, and W. C. Kimbrell, *Synth. Met.* **71**, 2139 (1995).

[1.63] F. C. Krebs, M. Biancardo, B. Winther-Jensen, H. Spanggard, J. Alstrup, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 1058 (2006).

[1.64] J. Wu, D. Zhou, C. O. Too, G. G. Wallace, *Synth. Met.* **155**, 698 (2005).

[1.65] Federico Carpi and Danilo De Rossi, SUBMITTED TO IEEE TRANSACTIONS ON INFORMATION TECHNOLOGY IN BIOMEDICINE

[1.66] C. L. Heisey, J. P. Wightman, E. H. Pittman, H. H. Kuhn, *Text. Res. J.* **63**, 247 (1993).

[1.67] D. H. Baik, H. S. Kim, Y. H. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **377**, 377 (2002).

[1.68] H. K. Kim, S. W. Byun, S. H. Jeong, Y. K. Hong, J. S. Joo, K. Song, Y. H. Park, J. Y. Lee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., A* **377**, 369 (2002).

[1.69] R. V. Gregory, W. C. Kimbell, H. H. Kuhn, *Synth. Met.* **28**, C823 (1989).

[1.70] R. V. Gregory, W. C. Kimbell, H. H. Kuhn, *J. Coated Fabrics* **20**, 167 (1991).

[1.71] H. H. Kuhn, *Text. Chem. Color.* **29**, 17 (1997).

[1.72] R. V. Gregory, W. C. Kimbell, H. H. Kuhn, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **30**, 165 (1989).

[1.73] A. Kaynak, R. Beltran, *Polym. Int.* **52**, 1021 (2003).

[1.74] S. N. Bhadani, S. K. Sen Gupta, M. K. Gupta, *Indian J. Fiber Text. Res.* **18**, 46 (1993).

[1.75] A. Kaynak, L. Wang, C. Hurren, X. Wang, *Fibers Polym.* **3**, 24 (2002).

[1.76] S. K. Dhawan, D. C. Trivedi, *Bull. Mater. Sci.* **16**, 371 (1993).

[1.77] L. Wang, T. Lin, X. Wang, A. Kaynak, *Fibers Polym.* **6**, 1 (2005).

6.2 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2

[2.1] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono> Acessado 14/08/2008. Bruice, P. Y. – *Organic Chemistry* – (4th ed.), Prentice-Hall, New Jersey (2003)

[2.2] www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br Acessado 12/08/2008

[2.3] <http://www.unb.br/iq/kleber/CursosVirtuais/QQ/aula-18/aula-18.htm>

[2.4] http://pt.wikipedia.org/wiki/Orbital_at%C3%B4mico Acessado 12/08/2008.

[2.5] Solomons, T. W. G. – *Fundamentals Of Organic Chemistry* – (5th ed.), John Wiley & Sons, Inc, New York (1998).

[2.6] <http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/benzeno/introducao.html> Acessado em 13/08/2008

[2.7] http://200.17.161.33/~usinks.unipampa/pdf/QO_Apostila_Cap_02.pdf Acessado 02/09/2008.

[2.8] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtTxtJml/react3.htm#rx8> acessado 08/04/2008

[2.9] J. Tóvik, A. Del Corso, S. Scandolo, E. Tosatti, *Surface Science* **566–568**, 644 (2004).

[2.10] <http://zeus.qui.ufmg.br/~quipad/ino/infra/infra2.htm> acessado 13/08/2008

[2.11] D. Sajan, Hubert Joe, V.S. Jayakumar, Jacek Zaleski, *Journal of Molecular Structure* **785**, 43–53, (2006).

- [2.12] Canevarolo JR., S. V. – *Ciência dos Polímeros* – Editora Artliber, 1ª Edição, 2002.
- [2.13] <http://pcol.ch.iup.edu/Polymers/Resources/Synthesis.htm>. Acessado 18/08/2007 e <http://www.fapepi.pi.gov.br/novafapepi/ciencia/documentos/tipos%20de%20polimeriza%E7%E3o.PDF> Acessado 30/01/2009
- [2.14] N. C. Greenham, R. H. Friend, *Sol. Stat. Phys.* **49**, 1 (1995).
- [2.15] T. A. Skothein, *Handbook of conducting polymers Vol I*, Ch. 21, 22 e 24, 1st Ed., Marcel Dekker Inc.(1986).
- [2.16] R. H. Friend, *Phys. Chem. Elec. Ions in Cond. Mat.*,625 (1984).
- [2.17] R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Clar. Press, Oxford (1995).
- [2.18] M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic process in organic crystals and polymers*, Clarenfon press, 2nd Ed., Oxford Press (1999).
- [2.19] R. F. Bianchi, *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*. 2002 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [2.20] C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi and N. S. Sariciftci (eds.), *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization*, (Springer Verlag) (2003).
- [2.21] <http://www.shef.ac.uk/physics/teaching/phy411c/phy411.pdf> acessado 29/08/2008.
- [2.22] J. L. Bredás and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- [2.23] R. H. Friend, *Physica Scripta*. **T66**, 9 (1996).
- [2.24] W. Brütting, S. Berleb, A. G. Mückl, *Organic Elec.* **2**, 1 (2001).
- [2.25] A. Marletta, *Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. São Carlos, 2001, Tese (Doutorado), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo – USP.

- [2.26] Y.-S. Chen, and H.-F. Meng, Phys. Rev. B **66**, 035202 (2002).
- [2.27] <http://www.drbio.cornell.edu/MPE/mpe1.html> acessado 28/08/2008.
- [2.28] D. Phillips, *Polymer photophysics, luminescence, energy migration and molecular motion in synthetic polymers*, (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE) (1985).
- [2.29] V. Bernard, *Molecular Fluorescence – Principles and Applications*, (Wiley-VCH) (2002); <http://micro.magnet.fsu.edu/optics/timeline/people/jablonski.html> acessado em 25/08/2008.
- [2.30] J. Gullet, “*Polymers photophysics and photochemistry*” (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, CAMBRIDGE) (1987).
- [2.31] N. C. Greenhm, R. H. Friend, “*Quantum theory of solids: Semiconductor physics of conjugated polymer*” (OXFORD AT THE CLARENDON PRESS, CAMBRIDGE) 15 (1955).
- [2.32] R. H. Friend, D. D. C. Bradley, P. D. Towmdend, J. Phys.: Appl. Phys. **20**, 1367 (1987).
- [2.33] A. Marletta, F. A. Castro, D. Gonçalves, O. N. Oliveira, R. M. Faria, F. E. Guimaraes, Synth. Met. **121**, 1447 (2001).
- [2.34] S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, Science **260**, 376 (1995).
- [2.35] M. Born, J.R. Oppenheimer, Zur Quanten Theorie der Molekeln, Ann. Phys., Leipzig **84**, 458 (1927).
- [2.36] F. A. C. Oliveira, *Efeito de temperatura nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados*. Belo Horizonte, 2004. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.
- [2.37] S. H. Lin, J. Chem. Phys. **59**, 4458 (1973).
- [2.38] S. H. Lin, J. Chem. Phys. **55**, 3546 (1971).

- [2.39] T. H. Keil, Phys. Rev. A **140**, 601 (1965).
- [2.40] T. W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, A. J. Heeger, Phys. Rev. B **44**, 8652 (1991).
- [2.41] D. Moses, A. Feldblum, E. Ehrefreund, A. J. Heeger, T. C. Chung, A. G. Macdiarmid, Phys. Rev. B **26**, 3361 (1982).
- [2.42] J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, W. S. Fann, K. K. Liang, J. H. Hsu, C. I. Chao, K. R. Chuang, S. A. Chen, Synth. Met. **82**, 159 (1996).
- [2.43] H. S. Woo, O. Lhost, S. C. Graham, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, C. Quattrocchi, J. L. Bredas, R. Schenk, K. Mullen, Synth. Met. **59**, 13 (1993).
- [2.44] R. Henley, E. B. Kohler, Biophys. J. **20**, 377 (1977).
- [2.45] W. R. Salaneck, O. Inganäs, B. Thémans, J. O. Nilsson, B. Sjögren, J.-E. Österholm, J. L. Brédas, J. Chem. Phys. **89**, 4613 (1988).
- [2.46] M. Furukawa, K. Mizuno, A. Matsui, S. D. D. V. Rughooputh, W. C. Walker, J. Phys. Soc. Japan **58**, 2976 (1989).
- [2.47] E. Peeters, A. M. Ramos, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, J. Chem. Phys. **112**, 9445 (2000).
- [2.48] Q. G. Zeng and Z. J. Ding, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 5171 (2004).
- [2.49] P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
- [2.50] K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, and A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 7155 (1993).
- [2.51] F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, and R. A. Nogueira, J. Chem. Phys. **119**, 9777 (2003).
- [2.52] L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, R. L. Moreira, and H. Chacham, J. Chem. Phys., **121**, 3836 (2004).
- [2.53] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Clarendon, Oxford, 1989).

[2.54] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).

6.3 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3

[3.1] V. Bernard, *Molecular Fluorescence – Principles and Applications*, (Wiley-VCH) (2002).

[3.2] P. Atkins e R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, (Oxford University Press) (2005).

[3.3] *Espectrometria de fluorescência molecular*, http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE/6260_3.PDF?NrOcoSis=17441&CdLinPrg=pt acessado em 27/11/2007.

[3.4] <http://www.shef.ac.uk/physics/teaching/phy411c/phy411.pdf> acessado 29/08/2008.

[3.5] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho*, (Editora UNESP, São Paulo) (1995).

[3.6] R. A. Ando, *Espectroscopia vibracional, Raman ressonante e eletrônica de nitroderivados em sistemas conjugados*. São Paulo, 2005, Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP.

[3.7] C. A. Bonancêa, *Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxidos de titânios através de técnicas de espectroscopia Raman intensificada*. São Paulo, 2005, Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade de São Paulo – USP.

[3.8] http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_eletr%C3%B4nico_de_varredura acessado em 6/6/2008.

[3.9] C. A. S. Bento, *Estudo da interface de TI-6Al-4V/TiO₂ por Microscopia eletrônica de varredura*. São Carlos, 2000, Dissertação (Mestrado), Ciência e Engenharia de Materiais – Área Inter-unidades, Universidade de São Paulo – USP.

[3.10] <http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html> acessado em 6/6/2008

[3.11] <http://polymer.che.ncku.edu.tw/papers/B-Functional/B108.pdf> 19/08/2008

[3.12] R. Chang, J. H. Hsu, W. S. Fann, K. K. Liang, C. H. Chang, M. Hayashi, J. Yu, S. H. Lin, E. C. Chang, K. R. Chuang, S. A. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 142 (2000).

[3.13] G. Wantz, O. Dautel, L. Vignau, F. Serein-Spirau, J. P. Lère-Porte, L. Hirsch, J. J. E. Moreau, and J. P. Parneix, *Synt. Met.* **156**, 609 (2006).

[3.14] A. Marletta, V. Gonçalves, and D. T. Balogh, *Braz. J. of Phys.* **34**, 679 (2004).

[3.15] G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A. S. Barrière, J. P. Parneix, *J. Appl. Phys.* **97**, 034505 (2005).

[3.16] F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, and R. A. Nogueira, *J. Chem. Phys.* **119**, 9777 (2003).

[3.17] Springer Proceedings in Physics no. 87 (1) “25th International Conference on the Physics of Semiconductors – Osaka, Japan, Sept. 17-22, 2000”. Eds. N. Miura and T. Ando (Springer Verlag, Berlin, 2001) p. 407.

6.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 4

[4.1] Q. G. Zeng and Z. J. Ding, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 5171 (2004).

[4.2] G. Wantz, L. Hirsch, N. Huby, L. Vignau, A. S. Barrière, J. P. Parneix, *J. Appl. Phys.* **97**, 034505 (2005).

[4.3] F. Kong, X. L. Wua, G. S. Huang, Y. M. Yang, R. K. Yuan, C. Z. Yang, P. K. Chu, G. G. Siu, *J. Appl. Phys.* **98**, 074304 (2005).

[4.4] L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, R. L. Moreira, and H. Chacham, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3836 (2004).

[4.5] J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, K.-K. Liang, J. H. Hsu, W. S. Fann, C.-I. Chao, K.-R. Chuang, and S.-A. Chen, *Synth. Met.* **82**, 154 (1996).

[4.6] W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **44**, 8652 (1991).

[4.7] F. A. C. Oliveira, L. A. Cury, A. Righi, R. L. Moreira, P. S. S. Guimarães, F. M. Matinaga, M. A. Pimenta, and R. A. Nogueira, *J. Chem. Phys.* **119**, 9777 (2003).

- [4.8] S. Quan, F. Teng, Z. Xu, T. Zhang, L. Qian, D. Liu, Y. Hou, Y. Wang, *Materials Letters* **60**, 1134 (2006).
- [4.9] K. Pichler, D. A. Halliday, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, R. H. Friend, A. B. Holmes, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7155 (1993).
- [4.10] S. N. Yaliraki, R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **104**, 1245 (1996).
- [4.11] C. A. M. Borges, *Processos Radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz*. 2001. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [4.12] F. A. C. Oliveira, *Efeito de temperatura nas propriedades vibrônicas dos polímeros conjugados*. Belo Horizonte, 2004. Dissertação (Mestrado), Instituto de Física – Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.
- [4.13] Springer Proceedings in Physics no. 87 (1) “25th International Conference on the Physics of Semiconductors – Osaka, Japan, Sept. 17-22, 2000”. Eds. N. Miura and T. Ando (Springer Verlag, Berlin, 2001) p. 407.
- [4.14] A. Nabetani, A. Tomioka, H. Tamaru, and K. Miyano, *J. Chem. Phys.* **102**, 5109 (1995).
- [4.15] C. A. M. Borges, *Efeitos de Interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados*. 2001. Tese (Doutorado em Física Aplicada), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- [4.16] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (I, II, III). 1985 (New York: Academic)
- [4.17] M. A. T. da Silva, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, I. Silvestre, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães, *J. Chem. Phys.* **128**, 094902 (2008).
- [4.18] C. Menchaca, B. Manoun, G. Martínez-Barrera, V.M. Castaño, H. López-Valdivia, *J. Phys. Chem. of Solids* **67**, 2111 (2006).
- [4.19] D. H. Xua, Z. B. Denga, Y. Xua, J. Xiao, C. J. Liang, H. Y. Zhaob, Z. P. Liu. *Mat. Science and Eng. B* **122**, 179 (2005).

[4.20] R. F. Cossiello, A. Cirpan, F. E. Karasz, L. Akcelrud, T. D. Z. Atvars. *Synt. Metals* **158**, 219 (2008).

[4.21] W. G. Quirino, *Produção e caracterização de dispositivos orgânicos (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras*. 2007. Tese (Doutorado em Física), PUC, Rio de Janeiro.

[4.22] R. H. Friend, J. H. Burroughes and T. Shimoda, *Physics World*, **June**, 35, (1999).

[4.23] L. S. Roman, M. Berggren and O. Inganäs, *Applied Physics Letters* **75**, 3557, (1999).

3 PRODUÇÃO

3.1 ARTIGOS

3.1.1 Publicados

3.1.1.1 Relacionados a esta tese

Identification of the optically active vibrational modes in the photoluminescences of MEH-PPV films. M. A. T. da Silva, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, I. Silvestre, L. A. Cury, P. S. S. Guimarães. *Journal of Chemical Physics*. v.128, p.094902-1 - 094902-7, (2008).

Self-organized MEH-PPV domains in a TPU matrix and the consequences to the luminescence spectra. A. R. Bombardi, E. Laureto, J. L. Duarte, M. A. T. da Silva, I. F. L. Dias, P. S. O. Patrocínio, G. G. Silva, L. A. Cury. *Journal of Applied Polymer Science*. v.109, p.3659 - 3664, (2008).

3.1.1.2 Relacionados a outros temas

The effect of confinement on the temperature dependence of the excitonic transition energy in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum wells. M. A. T. da Silva, R. R. O. Morais, I. F. L. Dias, S. A. Lourenço, J. L. Duarte, E. Laureto, A. A. Quivy, E. C. F. da Silva. *Journal of Physics: Condensed Matter*. v.20, p.255246 (2008).

Correlation between luminescence properties of AlGaAs/GaAs single quantum wells and barrier composition fluctuation. S. A. Lourenço, M. A. T. da Silva, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, E. Laureto, A. A. Quivy, T. E. Lamas. *Journal of Applied Physics*. v.101, p.113536-1 - 113536-7, (2007).

Influência das flutuações da composição química das barreiras sobre as recombinações excitônicas em poços quânticos de Al_xGa_{1-x}As/GaAs. S. A. Lourenço, I. F. L. Dias, E. Laureto, J. L. Duarte, M. A. T. da Silva, A. A. Quivy, T. E. Lamas. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.25, p.111 – 117, (2006).

3.1.2 Aceitos

3.1.2.1 Relacionados a esta tese

Propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV preparados por “spin-coating” em diferentes velocidades de rotação. M. A. T. da Silva, F. A. C. Oliveira, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., LAURETO, E., LOUREÇO, S. A., L. A. Cury, P. S. S. GUIMARAES, Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas. 2008

3.1.2.2 Relacionados a outros temas

Effects of confinement on the electron-phonon interaction in Al_{0,18}Ga_{0,82}As/GaAs quantum wells. R. R. O. Morais, I. F. L. Dias, M. A. T. da Silva, D. F. Cezar, J. L. Duarte, S. A. Lourenço, E. Laureto, E. C. F. da Silva and A. A. Quivy. *Journal of Physics: Condensed Matter*. (2009)

3.2 PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS E EVENTOS

Definição do processo de síntese e caracterização óptica do Poli(3-octiltiofeno)(P3OT). M. A. Bruno, J. L. Duarte, E. M. Therézio, M. A. T. da Silva, E. Laureto, I. F. L. Dias, H. Santana. **XVII Encontro Anual de Iniciação Científica**, Foz do Iguaçu-PR, (2008).

Propriedades ópticas de filmes de poli(p-fenileno vinileno) produzidos pela técnica de auto-montagem. R. V. Fernandes, V. B. Matta, B. C. Dias, E. Laureto, I. F. L. Dias, J. L. Duarte, M. A. T. da Silva, H. Santana, L. C. Poças, A. Marletta. **XIII Semana da Física**, Londrina-PR, 2008.

Analysis of potential fluctuation and band-gap renormalization energy on photoluminescence peak position of single quantum Wells. LOUREÇO, S. A., M. A. T. da Silva, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., A. A. QUIVY, LAMAS, T. E. **XI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**, Uberlândia-MG, 2008.

Caracterização óptica do polímero conjugado BDMO-PPV depositado sobre tecidos. M. A. T. da Silva; DIAS, I. F. L.; DUARTE, J. L.; LAURETO, E.; L. A. Cury; P. S. S. GUIMARAES; E. A. P. dos Santos; A. A. Martin. **XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia-SP, 2008.

Effect of barrier composition fluctuation on luminescence properties os AlGaAs/GaAs single quantum wells. LOUREÇO, S. A., M. A. T. da Silva, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., LAURETO, E., A. A. QUIVY, LAMAS, T. E. **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço-MG, 2007

Estudo das propriedades ópticas de filmes finos de MEH-PPV e BDMO-PPV depositados sobre lâminas de nióbio (Nb). M. A. T. da Silva, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., LAURETO, E., L. A. Cury, P. S. S. GUIMARAES, A. Marletta. **XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço-MG, 2007

Síntese de Poli(3-metiltiofeno) (P3MT) por Eletroquímica. G. A. Reis, H. Santana, DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., M. A. T. da Silva. **XII Semana da Física**, Londrina-PR, 2007.

Fotoluminescência de Polímeros Semicondutores. G. A. Reis, DIAS, I. F. L., M. A. T. da Silva, LAURETO, E. **XI Semana da Física**, Londrina-PR, 2006.

Estudo da variação com a temperatura das propriedades ópticas e estruturais de filmes finos de MEH-PPV depositados sobre substratos de cobre. M. A. T. da Silva, LAURETO, E., DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., B. M. G. TEIXEIRA, L. A. Cury, P. S. S. GUIMARAES. **XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, São Lourenço-MG, 2006.

ESTÁGIOS REALIZADOS

Local: Grupo de Física de Semicondutores, do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Período: 10/09/2006 a 10/11/2006

Local: Grupo de Polímeros Semicondutores, do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

Período: 02/10/2006 a 06/10/2006