UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MIKE MELO DO VALE

DINÂMICA EXCITÔNICA EM ESTRUTURAS POLIMÉRICAS MULTICAMADAS

SÃO CARLOS
2014

MIKE MELO DO VALE

DINÂMICA EXCITÔNICA EM ESTRUTURAS POLIMÉRICAS MULTICAMADAS

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais desenvolvida no Instituto de Física de São Carlos-IFSC, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães.

SÃO CARLOS
2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

do Vale, Mike Melo
D149d Dinâmica excitônica em estruturas poliméricas multicamadas / Mike Melo do Vale; orientador Francisco Eduardo Gontijo Guimarães. São Carlos, .

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, .

1. Polímeros luminescentes. 2. Auto-montado camada-por-camada assistida por spin . 3. Transferência de energia. 4. Poços quânticos múltiplos. 5. Microscopia confocal de fluorescência. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **MIKE MÉLO DO VALE.**

Título da tese: "Dinâmica excitônica em estruturas poliméricas multicamadas".

Data da defesa: 11/04/2014.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Dr. **Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (Orientador)** (Instituto de Física de São Carlos/IFSC)	Aprovado
Prof. Associado **Cleber Renato Mendonça** (Instituto de Física de São Carlos/IFSC)	APROVADO
Prof. Dr. **Antonio Riul Junior** (Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)	APROVADO
Prof. Dr. **Célio Aécio Medeiros Borges** (Universidade Federal do Piauí/UFPI)	Aprovado
Dr. **Daniel Souza Correa** (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)	APROVADO Daniel Correa

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

Dedico este trabalho a minha mãe,

***Iva Melo Pereira do Vale**,*

por sua doação integral e incondicional

desde meu primeiro dia de vida,

até os dias de hoje. Amo você!

A G R A D E C I M E N T O S

- ✓ Primeiramente ao Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães por sua orientação e preciosos ensinamentos. Por todos os dias de cobrança e todas as horas de reconhecimento, tudo foi necessário. Por todas as experiências divididas dentro de um laboratório, por todas as conversas fora da USP. Muito obrigado, sempre!

- ✓ Ao Prof. Dr. Helder Nunes da Cunha e ao Prof. Dr. Célio Aécio Borges da Universidade Federal do Piauí-UFPI, por terem influência direta em minha escolha de sair do Piauí em 2007 para São Carlos.

- ✓ Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela recepção em São Carlos e por todos os momentos, dentro ou fora da USP, foram sempre boas conversas. Além disso, obrigado pelo suporte financeiro oferecido através do INEO durante dois anos de doutorado.

- ✓ A minha família. Meus pais Antonio Carlos Machado do Vale e Iva Melo Pereira do Vale pela vida, por todas as ações em cada um dos momentos que passamos juntos, pelos ensinamentos, conversas, tristezas, por cada "sim" e cada "não", pois estes constituíram as bases de minha formação como ser humano. Dizer que todas as expectativas de ontem estão finalmente se tornando realidade, que todas as horas que acordavam na madrugada e lá estava eu entre livros, papéis e canetas, havia algo que não conseguiam ver: meus sonhos. E nos meus piores pesadelos sempre tive uma certeza: tudo foi de vocês por mim, então hoje posso dizer: tudo é por vocês. Amo vocês hoje como vou amar sempre. Minha irmã, Adria Melo do Vale, por toda luta em sua vida, coragem e determinação. Sou espectador de suas escolhas e realizações e sei o quanto parece forte para todos, mas eu vejo o quanto é frágil, então, sorria linda, sempre estarei ao seu lado, amo você. Aos avós, tios e primos em Piripiri-PI e Teresina-PI, pela torcida, força e carinho de sempre. Obrigado por existirem!

- ✓ A Emanuele Alves Araújo, por todo o tempo em que estivemos juntos, todos os bons dias, todas as conquistas que alcançamos, sonhos. A vida nos surpreende sempre, você é uma pessoa incrível e a admiração por você será a mesma, sempre. Obrigado por tudo.

- ✓ A meu eterno amigo Manoel de Carvalho Vieira (*in memoriam)* por sua amizade. Dizer que você foi um dos meus irmãos que a vida me deu. Tenho muitos momentos que ficarão para sempre comigo meu irmão. Obrigado por todas as palavras de incentivo e força, por todas as horas de diversão e por você ser forte em todos os momentos, sem sua força não teria suportado ver você partir, você foi incrível até nisso. Obrigado pelos doze anos de convivência, foram excelentes. Essa tese é muito sua também. Forte abraço MCV.

- ✓ Aos amigos Alexandre e Washington. Parceria de doze anos de universidade. Desde a UFPI, os anos de pós-graduação na USP, foi sempre uma satisfação conviver com vocês. Assim que retornarem ao Piauí os finais de semana serão sempre oportunidades de relembrar tudo que passamos. Foram anos dos quais lembrarei até os últimos dias de vida.

- ✓ Aos meus amigos de graduação (SEFUFPI), que hoje se encontram na PUC-RJ, UFMG, USP-SP, USP-SC e alguns já de volta ao nosso Piauí. Vencemos cada desafio que nos foi imposto, hoje podemos dizer que fomos bem sucedidos. Aquelas horas embaixo do pé de manga na UFPI após o almoço nunca voltarão, mas se antes falávamos de sonhos hoje podemos falar de realidade. Sei que será complicado, mas espero ver todos nós no Piauí.

- ✓ Aos grandes amigos que fiz no IFSC, amigos pra toda vida, que no âmbito pessoal foram minhas maiores conquistas em São Carlos: Angelo Faceto, Fernando Rodrigues, Gustavo Targino, Kleber Bergamaski, Nirton Cristi e Rodrigo Pagliai. Obrigado por todos os dias, aqueles que passaram e aqueles que virão. Agradecer a companhia dos colegas do Grupo de Polímeros Bernhard Gross e do "grupo de alunos do Chico": Douglas, Alessandra, Borrero (Borrerito), Haroldo, Fernando Tsutae (Tsuti), Danilo, Victor, Fran, Raphael Caface, Isa e Juliana. Aos colegas do Piauí no IQSC, em especial aos "parceiros" Adriano, Orlando, Thairo e Wilson por todos os momentos de descontração nos finais de semana.

- ✓ Ao corpo técnico do IFSC, Níbio, Bertho, Ademir, Carlos, Haroldo e em especial a Dr. Débora Balogh, pelo auxílio e paciência no lab. de química. Na Pós-Graduação gostaria de deixar meu muito obrigado a Victor Barioto por toda a calma e ajuda ao longo dos anos que estive aqui. Muito obrigado a todos os funcionários do IFSC, em especial aos secretários Daniel e Rosângela por toda a ajuda prestada.

- ✓ A USP, ao IFSC, a CNPq e em especial ao CAPES pelo apoio financeiro.

- ✓ Obrigado a Universidade Estadual do Piauí - UESPI, lugar que tenho hoje como minha casa. Não vou medir esforços para ver seu crescimento. Agradeço ao apoio da administração superior e de todos os professores e estudantes, em especial a física de Piripiri: Prof. Agmael e Prof. Macedo. A luta será árdua, mas de resultados espetaculares.

- ✓ Meu obrigado a todos aqueles que um dia passaram por meu caminho nessa longa jornada até aqui. Bizarro, ou sugestivo, mas isso compreende até àqueles que de uma forma ou de outra sempre tentam tornar os dias mais complicados ainda. Querendo ou não tudo isso acaba fazendo parte do mundo de altos e baixos que vivemos, ainda mais quando se quer entender a Sr.ª Natureza. Antes mesmo que tudo viesse a prosperar sempre existiram caminhos que levaram e levarão ao não esperado. Cabe dizer que não esperado não significa errado, e de certo, até mesmo o esperado pode estar errado.

Obrigado!

R E S U M O

DO VALE, M. M. **Dinâmica excitônica em estruturas poliméricas multicamadas**. 2014. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

Entender os processos em superfície/interface de filmes e seus efeitos sobre as propriedades ópticas e elétricas de materiais orgânicos é de grande importância tecnológica. Esta pesquisa descreve a fabricação e caracterização de filmes poliméricos extremamente finos (espessura <10 nm) e homogêneos compostos por camadas de polímero/polieletrólitos e estruturas com modulação de energia ou poços quânticos. O objetivo principal foi o estudo dos processos de transferência de carga e energia em tais estruturas. Os polímeros luminescentes utilizados foram poli(9,9 dioctilfluoreno) (PFO) poli(p-fenileno vinileno (PPV). O PPV foi obtido a partir do precursor poli(cloreto de tetraidrotiofeno de xililideno) (PTHT). A técnica de deposição denominada deposição camada por camada assistida por spin (SA-LbL) foi utilizada para obtenção dos filmes. Medidas de absorbância confirmaram o crescimento linear das camadas para as interfaces polieletrólito/polieletrólito e polímero/polieletrólito. Com o objetivo de entender a transferência do elétron π do polímero conjugado para o polieletrólito, as configurações das estruturas poliméricas foram alteradas através da deposição de diferentes monocamadas de polieletrólito sobre o filme polimérico. Observamos que os elétrons π foram efetivamente transferidos para os polieletrólitos que possuem alta afinidades eletrônica. Este efeito interfere fortemente na absorção bem como nas características de condução do filme polimérico ultrafino. A absorção é restabelecida após a conversão de PTHT em PPV. Medidas de fotoluminescência (PL) em filmes PFO/PPV resultam em curvas de emissão com picos característicos de ambos os polímeros, o que confirma que a técnica SA-LbL permite a deposição de estruturas poliméricas multicamadas. As várias configurações de filmes obtidas elucidaram os processos de transferência que ocorrem em diferentes interfaces, tais como: mudança da sequencia de deposição do polieletrólito, número de camadas duplas PTHT/DBS e a introdução de camadas separadoras. Além disso, um único poço quântico, ou seja, estruturas formadas por uma camada PPV cercada por barreiras de PFO com 10 nm de espessura foram obtidas. Medidas de absorbâcia, PL e excitação mostraram uma eficiente migração estado excitado da barreira de PFO para o PPV (poço). A homogeneidade da imagem confocal, demonstrou um rigoroso controle da camada de cobertura ao nível de um única monocamada e sem contaminação pelos materiais depositados sequencialmente. A microscopia confocal de fluorescência (CFM) e espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo (FLIM) foram utilizadas para caracterizar a dinâmica do exciton e o seu confinamento nos poços quânticos. As medidas de CFM demonstraram que excitons que são gerados na barreira de PFO são eficientemente transferidos para o PPV. Além disso, o tempo de decaimento da emissão PFO residual é fortemente reduzido devido a processos de migração concorrentes no poço. O tempo de decaimento de PPV diminui substancialmente para poços com espessuras abaixo de 5 nm como resultado da auto-aniquilação do exciton. Dessa forma, as estruturas de MQW obtidos pela técnica de SA-LbL podem ser usadas para estudar a transferência de energia, efeitos túneis e para a construção de novos dispositivos optoelectrónicos com maior eficiência.

Palavras-chave: Polímeros luminescentes. Automontado camada-por-camada assistida por spin. Poços quânticos múltiplos. Microscopia confocal de fluorescência. Transferência de energia.

A B S T R A C T

DO VALE, M. M. **Exciton dynamics in multilayer polymeric structure**. 2014. 111p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

The understanding of surface/interface processes and their effects on optical/electrical properties of organic materials is of strong technological importance. This research describes the fabrication and characterization of extremely thin (thickness <10 nm) and homogeneous multilayered polymeric structures including polymer/poly-electrolyte layers and structures with energy modulation such as quantum well. Our main purpose was the study of charge and energy transfer processes in such energy modulated structures. The luminescent polymers used were Poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) and poly(p-phenylenevinylene) (PPV). PPV has been obtained from the poly(xylyliden tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) precursor. The so-called Spin Self-Assembly Layer-by-Layer deposition method (SA-LbL) was utilized to obtain the films. Absorption measurements confirmed the linear growth of layers using for polyelectrolyte/polyelectrolyte and polymer/polyelectrolyte interfaces. In order to understand the π-electron transfer from the conjugated polymer to charged states of the polyelectrolyte, the configurations of the polymeric structures were modified by depositing different polyelectrolyte monolayer on the polymer film. We observed that π-electrons were effectively transferred to polyelectrolytes that have high electron affinities. This effect strongly affects both absorption and conduction features of such very thin polymeric film. The absorption is restored after the conversion of PTHT in PPV. Photoluminescence measurements on PFO/PPV films result in emission curves with characteristic peaks of both polymers, confirming that SA-LbL technique allows deposition of multilayer polymeric structures. The various film configurations elucidates the transfer processes occurring at different interfaces like: change of polyelectrolyte deposition order, number of PTHT/DBS bilayers and introduction of spacers. In addition, Single Quantum Well (SQW), i.e., structures consisted of PPV layer surrounded of 10 nm thick PFO barriers were obtained. Optical absorption, PL and excitation spectroscopy showed an efficient excited state migration from the PFO barrier to the PPV well. The confocal image homogeneity demonstrated the layer coverage control at a monolayer level and without layer intermixing of the sequentially deposited polymeric materials. High resolution Confocal Fluorescence Microscopy (CFM) and Fluorescence Life spectroscopy and Imaging (FLIM) were used to characterize the exciton dynamics and confinement in quantum well. The CFM measurements demonstrated that excitons generated at the PFO barrier are efficiently transferred to the PPV well. Furthermore, the decay time of the residual PFO emission is strongly reduced due to the competing migration process in the well. The decay time of PPV decreases substantially for well thicknesses below 5 nm as a result of exciton self-annihilation. Thus, the MQW structures obtained by SA-LbL technique can be used to study energy transfer, tunneling effects and to build up new optoelectronic devices with greater efficiency.

Keywords: Luminescence polymers. Spin Self-Assembly Layer-by-Layer. Multiple Quantum Wells. Confocal Fluorescence Microscopy. Energy transfer.

L I S T A D E F I G U R A S

Figura 1: Perfil de potencial para um Poço Quântico de espessura “L” ao longo do eixo normal z da interface barreira/poço/barreira. 31

Figura 2: (a) Esquema ilustrativo da estrutura de um OLED convencional. O eletrodo de alumínio é fonte de elétrons enquanto que o eletrodo de ITO é rico em buracos. Quando ocorre a recombinação elétron–buraco há emissão de luz. (b) Região de recombinação é restrita a espessura do poço de potencial com a introdução de um QW aumentando a eficiência do OLED. (c) OLED com múltiplos poços podem ser utilizados para estudo de tunelamento de barreira de espessura “d”..... 32

Figura 3: Representação dos processos de transferência de estado excitado entre Polímero/Polímero através de ressonância entre estados energéticos (A). Transferência de carga entre Polímero/Polieletrólito com migração do estado excitado π* (B). Transferência de carga da banda π em interface do tipo Polímero/Polieletrólito com alta eletronegatividade (C). Transferência de carga da banda π na interface Polímero/Polieletrólito eletropositivo (D). 33

Figura 4: Estrura química dos polímeros conjugados. (a) poli(*p*-fenileno) e (b) poli(*p*-fenileno vinileno) 38

Figura 5: Ilustração das ligações covalentes da molécula de benzeno. (a) orbitais localizados (σ) e (b) orbitais *pz* e orbitais moleculares não localizados (π)..... 40

Figura 6: (A) Éxciton Frenkel, (B) Éxciton Mott-Wannier em uma rede cristalina..... 42

Figura 7: Diagrama e ilustração dos processos óticos em polímeros conjugados e das posições relativas para os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência. 45

Figura 8: Sobreposição do espectro de absorção de uma molécula aceitadora pelo espectro de emissão de uma molécula doadora. Quanto maior a zona de superposição menor será a perda de energia. Assim que a energia é transferida a molécula doadora volta para seu estado fundamental e a molécula aceitadora segue em seu estado excitado até que ocorra a desativação por algum meio radiativo ou não radiativo. 48

Figura 9: Processos responsáveis pela transferência do estado excitado entre moléculas: a esquerda os processos de reabsorção, relaxação interna e re-emissão e a direita os processos de transferência de energia do tipo Förster. 50

Figura 10: Mecanismo Förster de transferência de energia. Um estado inicial D^* transfere energia de forma não radiativa para um estado *A* e então retorna para o estado fundamental *D*..... 51

Figura 11: Taxa de transferência de energia k_T em função de R/R_0 e comparação com as taxas k_R e k_F. 52

Figura 12: Migração do estado excitado resultado da transferência de energia entre os segmentos conjugados. 53

Figura 13: Representação esquemática da técnica de automontagem camada por camada.(A) Solução utilizadas. (B) Aspecto final do filme formado após a execução de um ciclo, onde: (1) Imersão em solução policatiônica, (2) Lavagem, (3) Imersão em solução aniônica e (4) Lavagem final. O processo segue em ciclos envolvendo as quatro etapas até o filme atinja o número desejado de camadas..... 57

Figura 14: Formação do filme polimérico por *spin coating*. (a) Solução polimérica depositada sobre o substrato de quartzo. (b) No início da rotação do substrato com a solução polimérica ocorre perda de material polimérico e há a formação do filme. (c) Diminuição da espessura do filme pela evaporação do solvente durante o intervalo em que a amostra é rotacionada. (d) Filme polimérico formado ao término da rotação. 58

Figura 15: Representação esquemática da técnica de automontagem camada por camada assistida por spin (SA-LbL). A repetição do processo (B→E) permite obter filmes multicamadas..... 59

Figura 16: Esquema do método SA-LbL utilizado para fabricação de filmes multicamadas. O diagrama mostra passo-a-passo a deposição de cada camada para a obtenção de um SQW..... 62

Figura 17: (a) Esboço do processo de excitação de elétrons do nível energético HOMO para o LUMO com subsequente (b) recombinação elétron/buraco ocasionando a emissão de fótons. 64

Figura 18: (A) Ilustração do bloqueio das fluorescências fora de foco realizada pelo *pinhole*, nesta figura os espelhos de varredura foram omitidos para facilitar a visualização da imagem. (B) Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser..... 65

Figura 19: Espectro de absorção na região do visível para diferentes concentrações dos filmes de PFO obtidos por *spin-coating*. O encarte apresenta o monitoramento em 390 nm do padrão linear de crescimento da absorção em função da concentração da solução de PFO em tolueno. Medidas realizadas a temperatura ambiente..... 69

Figura 20: (a) Imagem de Microscopia Confocal no modo espectral do filme de PFO sobre o quartzo produzido a partir da solução diluída em tolueno de concentração 0,3 g/L. Espectros de absorbância (b) e de emissão (c) do mesmo filme. A emissão foi avaliada sobre três pontos ao longo da diagonal da imagem..... 70

Figura 21: Espectros de absorção óptica em função do número de bicamadas de PTHT/DBS. O encarte apresenta a intensidade de absorção em 200 nm tanto para o crescimento sobre quartzo (quadrados pretos) como para quartzo com PFO (círculos vermelhos). 72

Figura 22: (a) Imagem espectral do PPV sobre quatzo convertido em baixa temperatura. (b) Espectros de absorção e de emissão para um filme de duas bicamadas de PTHT/DBS após processo de conversão a 110℃ por 15 minutos no vácuo. 74

Figura 23: Espectro de absorbância para quatro bicamadas de PDAC/PSS em função do comprimento de onda. 75

Figura 24: Absorbância para um filme multicamada constituído de uma camada de PPV, uma camada de PTHT e uma camada de DBS. Em verde a absorbância do PPV após o processo de conversão térmica. 77

Figura 25: Espectro de absorção do filme ultrafino de PFO para quatro estruturas diferentes. (A) PFO/PTHT / DBS, (B) (A) PFO/DBS/PTHT , (C) (A) PFO/PDAC/PSS, (D) PFO/PSS/PDAC. 80

Figura 26: Espectro de emissão do filme ultrafino contendo PFO para quatro estruturas diferentes. (A) PFO / PTHT / DBS, (B) (A) PFO / DBS / PTHT , (C) (A) PFO / PDAC / PSS, (D) PFO / PSS / PDAC. 82

Figura 27: (a) Esquema da configuração energética do PFO e dos polieletrólitos, positivo e negativo. Formação da camada de depleção (em vermelho) para um filme (b) PFO mais espesso e (c) PFO menos espesso. 83

Figura 28: Espectro de absorbância no UV-Vis para uma camada de 3 nm de PFO (em azul), uma camada de PPV (em amarelo) e de PFO/PPV (em vermelho). O encarte apresenta detalhes da configuração de camadas e o esquema diagrama energético do PFO e PPV em torno dos estados HOMO e LUMO. 85

Figura 29: Espectro de excitação e emissão para uma camada de 3 nm de PFO (em azul), uma camada de PPV (em verde) e de PFO/PPV (em vermelho). O encarte apresenta detalhes da configuração de camadas e a emissão representativa de cada camada. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o caminho óptico (posicionamento do filme em relação ao feixe de excitação) e intensidade da luz de excitação foram mantidos constantes durante a medida. 86

Figura 30: Espectro de absorbância de cada camada que compõe a estrutura final de um QW simples (PFO/PPV/PFO) formado uma camada (poço) de PPV (formada a partir de duas bicamadas de PTHT/DBS) ensanduichada por duas barreiras de PFO, cada uma de espessura de aproximadamente 3 nm. No lado direito é apresentado o esquema adotado para a obtenção do poço quântico simples. 88

Figura 31: Espectros de emissão e excitação de cada camada que compõe a estrutura final de um QW simples apresentada na Figura 34. Os espectros de emissão foram excitados em 390 nm e os de excitação foram detectados nos máximos de emissão em 435 nm da camada individual do PFO (espectro em azul) e no máximo da emissão em 510 nm da camada de PPV depositado sobre o PFO e da camada de PPV na estrutura de QW. No lado esquerdo é apresentado o esquema da sequencia de camada medidas e que compõe o poço quântico simples, ou seja, (a) PFO, (b) PFO/PPV e (c) PFO/PPV/PFO. 89

Figura 32: Espectros de absorção para três poços poliméricos. No lado direito segue o esquema de deposição para formação de cada poço..... 91

Figura 33: Espectros de excitação e emissão para um MQW constituído por três poços. Na esquerda pode ser observado o esquema de deposição bem como a configuração final do MQW com três poços. 92

Figura 34: Características de absorção e emissão para MQWs constituídos por 25 poços..... 93

Figura 35: (a) Imagem de microscopia confocal de fluorescência para uma estrutura do tipo SQW (PFO/PPV/PFO). (b) Espectros de fluorescência do SQW em três regiões distintas da amostra. Os filmes de PFO foram obtidos através da solução de 0,3 mg/mL em tolueno utilizando a técnica de deposição *spin-cast*. O filme de PPV seguiu a rota de obtenção alternativa através do PTHT e DBS. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente com excitação em 405 nm. 95

Figura 36: Imagem FLIM obtida através de microscopia confocal para um SQW (PFO/PPV/PFO). Em (i)(a) pode ser observada a imagem FLIM para o PFO que faz parte do SQW. O decaimento temporal e a contagem normalizada do tempo de decaimento médio τ é apresentado em (i)(b) para o PFO no poço (linhas amarelas) e isolado (linhas vermelhas). Também pode ser vista a imagem FLIM para o PPV em (ii)(a). O perfil de decaimento e contagem normalizada para o PPV no poço (linhas amarelas) e isolado (linhas vermelhas) são apresentados em (ii)(b). Todos os filmes de PFO foram obtidos a partir da solução de 0,3 mg/mL em tolueno..... 96

Figura 37: Decaimento temporal e a contagem normalizada do tempo de decaimento médio τ. O perfil de decaimento e contagem normalizada para o poço muda de acordo com a espessura da camada de PPV. Todos os filmes de PFO foram obtidos a partir da solução de 0,3 mg/mL em tolueno. 99

L I S T A D E T A B E L A S

Tabela 1: Exemplo de monômeros de algumas moléculas de polímeros conjugados com suas respectivas energias de lacuna. 41

Tabela 2: Tipos de filmes fabricados sobre substrato de quartzo. A composição de cada filme muda de acordo com a característica desejada. Todas as amostras estudadas nesse trabalho podem ser obtidas através dos filmes A, B, C, D e E. 61

Tabela 3: Comparação entre métodos para obtenção de filmes multicamadas através de três métodos aplicados em trabalhos desenvolvidos no IFSC. 73

Tabela 4: Quatro diferentes tipos de polieletrólitos utilizados no estudo da supressão da absorção do PFO. 79

LISTA DE ABRAVIATURAS E SIGLAS

OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico (do inglês, Organic Light-Emitting Diode)
OFET Transistor)	Transistor de Efeito de Campo Orgânico (do inglês, Oganic Field-Effect
OPVC	Célula Fotovoltaica Orgânica (do inglês, Organic Photovoltaic Cell)
LbL Assembly)	Camada por Camada automontada (do inglês, Layer-by-Layer Self-
LED	Diodo Emissor de Luz (do inglês, Light-Emitting Diode)
PVC	Célula Fotovoltaica (do inglês, Photovoltaic Cell)
SA-LbL	Automontado Camada-por-Camada assistida por spin (do inglês, Spin Self-Assembly Layer-by-Layer Self-Assembly)
OQW	Poço Quântico Orgânico (do inglês, Organic Quantum Well)
MQW	Poço Quântico Múltiplo (do inglês, Multiple Quantum Well)
IC	Conversão Interna
ISC	Cruzamento Intersistema
TE	Transferência de Energia
FRET	Transferência de Energia Ressonante Förster
R_0	Raio Förster

S U M Á R I O

1 INTRODUÇÃO 29

2 POLÍMEROS CONJUGADOS 37

2.1 Estrutura Eletrônica 39

2.2 Polímeros conjugados luminescentes 43

2.3 Fotofísica em Polímeros Conjugados 43

2.3.1 Absorção e fotoluminescência 44

2.3.2 Dinâmica do Estado Excitado 46

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 55

3.1 Limpeza do substrato de quartzo 55

3.2 Soluções Poliméricas 55

3.3 Processo de Fabricação dos Filmes 56

3.3.1 Técnica de automontagem camada por camada (LbL) 56

3.3.2 Técnica de Deposição Spin-coating 58

3.3.3 Técnica de automontagem assistida por spin (SA-LbL) 59

3.4 Filmes, SQWs e MQWs Através de SA-LbL 60

3.5 Caracterizações ópticas 62

3.5.1 Espectroscopia de absorção óptica 63

3.5.2 Fotoluminescência (PL) 63

3.6 Microscopia Confocal de fluorescência de varredura a laser (LSCM) 64

4 PROCESSOS ÓPTICOS EM MULTICAMADAS ULTRAFINAS 67

4.1 Caracterização de Filmes Poliméricos Ultrafinos preparados por SC-LbL 67

4.1.1 Preparação de Filmes Ultrafinos de Polifluorenos por Spincast 68

4.1.2 Preparação de Bicamadas PTHT / DBS por LbL 71

4.1.3 Obtenção de Filmes Ultrafinos de PPV 73

4.1.4 Espaçadores PDAC / PSS 74

4.2 Propriedades de Multicamadas Ultrafinas Obtidas por SC-LbL 76

4.2.1 Depleção dos Elétrons π em Camadas Ultrafinas Poliméricas 76

4.2.2 Supressão da Absorção em Interfaces PFO / Polieletrólitos por Transferência de Carga 79

4.3 Transferência de Energia em Multicamadas Ultrafinas Obtidas por SC-LbL 84

5 DINÂMICA EXCITÔNICA EM MULTICAMADAS POLIMÉRICAS 87

5.1 Confinamento Excitônico em Poços Quânticos Simples 87

5.2 Confinamento Excitônico em Poços Quânticos Múltiplos 90

5.2.1 Super-redes Poliméricas 93

5.3 Microscopia Confocal em Poços Quânticos Poliméricos 94

5.3.1 Controle do Tempo de Vida do Estado Excitado 98

6 CONCLUSÃO 101

1 INTRODUÇÃO

O campo de dispositivos eletrônicos orgânicos é caracterizado pela diversidade em suas aplicações e o rápido avanço em termos de eficiência. Dentre as diversas classificações para semicondutores orgânicos existem duas grandes categorias: *monômeros*, ou moléculas pequenas, e *polímeros*, moléculas de cadeia extensa formada por vários monômeros. Semicondutores poliméricos π-conjugados foram introduzidos destacando-se há décadas por suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais, constituindo um grupo promissor para novas aplicações onde o silício fatalmente não seria bem sucedido (CHIANG et al., 1977; FRIEND; BURROUGHES, 1989; WANG et al., 1996). Em destaque surgem os avanços em dispositivos opto-eletrônicos tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), transistores orgânicos (OFETs) e células fotovoltaicas (OPVCs). Novas aplicações têm sido frequentemente testadas, como por exemplo, em sensores, células de memória e transistores emissores de luz (FACCHETTI, 2011; MENKE; LUHMAN; HOLMES, 2013; STENDER et al., 2013). A maioria desses tipos de dispositivos pode ser fabricada inteiramente com materiais orgânicos trazendo novas possibilidades inclusive a desejada unificação de vários componentes funcionais em uma só plataforma (substrato). Portanto, a manipulação dos polímeros na forma de filmes finos é fator crucial no desenvolvimento de dispositivos.

No ano 1966 Iler et. al. propuseram uma nova técnica baseados na automontagem através de ligações químicas. O objetivo era obter filmes de partículas coloidais multicamadas por adsorção física (ILER, 1966). A técnica de automontagem camada por camada via *dipping coating* ou LbL se destaca devido a simplicidade do aparato experimental utilizado no preparo dos filmes. Em princípio, necessita-se apenas de béqueres e soluções contendo os materiais a serem automontados. Diversos materiais carregados com cargas opostas podem ser combinados, resultando em filmes multicamadas com propriedades que podem ser distintas e únicas quando comparados aos materiais precursores (DECHER, 1997).

Neste sentido, no ano de 1997 Gero Decher publicou um estudo que tratava da obtenção de estruturas orgânicas multicamadas. O artigo Decher chamou a atenção para os novos desafios que a interdisciplinaridade trazia consigo. O método de multicamadas possibilita combinar duas ou mais características desejáveis para tornar, por exemplo, um filme plástico em um sensor biológico. Isto foi possível devido ao método alternativo, *Layer-by-Layer Self-Assembly* (LbL) proposto por Decher, para obtenção de filmes multicamadas baseado em consecutivas adsorções de policátions e poliânions. Este método é principalmente baseado no processo de autodifusão de cadeias carregadas de diferentes maneiras em polieletrólitos (DECHER, 1997). A partir de então, a técnica LbL passou a ser empregada em diversos ramos da ciência, incluindo a manipulação de materiais em escala nanométrica (SASAKI et al., 2001; SCHULZE; KIRSTEIN, 2005), a construção de sensores (SIQUEIRA et al., 2007; VIEIRA et al., 2011) e biossensores (DECHER et al., 1994; FERREIRA et al., 2004).

A fabricação de compostos multicamadas também encontra grande aplicação em elementos ópticos como diodos orgânicos emissores de luz (LEDs) (PARK et al., 2009a; SHI et al., 2007a; ZHU et al., 2011) e células fotovoltaicas (PVs) (MASUDA et al., 2010; PARK et al., 2010; YOO et al., 2008). Até agora, camadas repetidas foram produzidas utilizando uma variedade de métodos, incluindo deposição a vapor (*Molecular beam epitaxy*), *drop-casting*, *Langmuir-Blodgett* e LbL de Decher (BASTARD et al., 1982; DECHER et al., 1998; PARK et al., 2004). Todos estes métodos eram demorados e exigiam alguns cuidados específicos, em detrimento às potencialidades oferecidas através da deposição LbL (convencional via *dipping*), que se limita a soluções aquosas, dependência de solubilidade dos materiais envolvidos e controle preciso dos parâmetros utilizados no crescimento do filme.

Na tentativa de aprimorar os métodos de deposição, duas publicações no ano de 2001 investigaram um método alternativo chamado de *spin self-assembly Layer-by-Layer method* (SA-LbL) para obtenção de filmes multicamadas de forma rápida e com boa qualidade estrutural. Chiarelli e Cho, e colaboradores, propuseram uma nova rota para obtenção de filmes finos multicamadas utilizando a técnica LbL e combinando a mesma com a técnica *spin-coating*. Trata-se de uma automontagem camada por camada assistida por spin, SA-LbL. Essa técnica de obtenção de filmes consiste na deposição de algumas gotas da solução policatiônica sobre o substrato e subsequente rotação por determinado período de tempo suficiente para secagem. O mesmo procedimento é repetido para a deposição da camada de poliânion, resultando assim em uma bicamada (CHIARELLI et al., 2001a; CHO et al., 2001).

Poços quânticos inorgânicos são finas estruturas em camadas na qual podem ser controlados e observados alguns efeitos da mecânica quântica. Os principais fenômenos advêm

do confinamento quântico de portadores de carga (elétrons e buracos) numa fina camada de semicondutor, denominado de poço, sanduichado por outras duas camadas de outro semicondutor, chamado de barreira. Particularmente, estruturas do tipo poços quânticos inorgânicos (IQW) tem sido estudadas por muitos anos como alternativa para aumentar a eficiência em dispositivos opto-eletrônicos tradicionais (KIVISAARI; OKSANEN; TULKKI, 2012; MAIALLE; DE ANDRADA E SILVA; SHAM, 1993; SZYMANSKA; LITTLEWOOD, 2003). Estruturas desse tipo podem ser obtidas com alto grau de precisão através de técnicas de crescimento de cristal por epitaxia. Muitos dos efeitos físicos em IQW podem ser vistos em temperatura ambiente podendo ser incorporados em dispositivos reais. Em relação à investigação científica, o principal objetivo é o estudo de éxcitons aprisionados nas pequenas dimensões do poço. O confinamento excitônico ocorre devido a diferença de potencial na junção entre diferentes materiais semicondutores gerando um perfil de potencial do tipo I (KITTEL, 2005) apresentado na Figura 1.

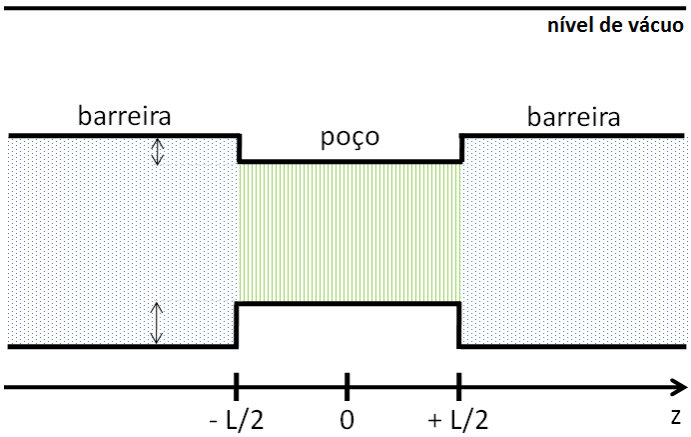


Figura 1: Perfil de potencial para um Poço Quântico de espessura “L” ao longo do eixo normal z da interface barreira/poço/barreira.

Moléculas orgânicas como os polímeros condutores têm sido estudados intensamente nas últimas décadas devido suas propriedades opto-eletrônicas que encontram aplicações principalmente em OLEDs, OFETs, OPVs e sensores (FRIEND et al., 1999; WANG et al., 1996b). As propriedades ópticas, de transporte de carga e de energia são fortemente afetadas pela ordem molecular específica (estrutura molecular interna), arranjo posicional e interação entre moléculas adjacentes (FACETO, 2012). O tamanho da cadeia polimérica confere a estes materiais uma estrutura desordenada, ou seja, sem ordem molecular ao longo da cadeia e sem ordem orientacional e posicional no volume. Uma consequência da desordem estrutural ao longo

da cadeia em polímeros é a quebra da conjugação por dobras e/ou torções, o que produz uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados e, consequentemente, uma desordem energética típica desses materiais (BORGES, 2005a; MARLETTA, 2001)

Estudos a respeito de Poços Quânticos Orgânicos (OQWs) tiveram início apenas no final da década de 80 (SO et al., 1990; SO; FORREST, 1991), quando observou-se que o efeito de confinamento excitônico nos semicondutores orgânicos foi obtido de forma similar aos poços tradicionais constituídos por semicondutores inorgânicos (HONG et al., 1996a). Desde então, poços quânticos orgânicos foram utilizados para aumentar o desempenho de OLEDs (PARK et al., 2009), do armadilhamento de carga, e estudar a mobilidade de buracos (QIU et al., 2002) e as probabilidades de recombinação excitônica (YANG; HONG; HUANG, 2009; ZHAO et al., 2012), todos visando aumentar a eficiência em dispositivos orgânicos.

Devido ao aprimoramento de técnicas de deposição nas últimas décadas, poços quânticos múltiplos – *Multiple Quantum Wells* (MQWs), constituídos por semicondutores inorgânicos que apresentam forte confinamento quântico (LIFSHITZ et al., 1994; SO; FORREST, 1991) podem ser feitos de polímeros semicondutores utilizando heteroestruturas do tipo *Organic Quantum Well* (OQWs). A obtenção de MQWs baseados em polímeros luminescentes desperta muita atenção devido a aplicações em OLEDs e OPVCs. A estrutura simplificada de um OLED é apresentada na Figura 2a. A camada ativa, local onde ocorrem os processos luminosos, é localizada entre os dois eletrodos: Óxido de Índio-Estanho (ITO) contato injetor de buracos e Alumínio (Al) como contato injetor de elétrons.

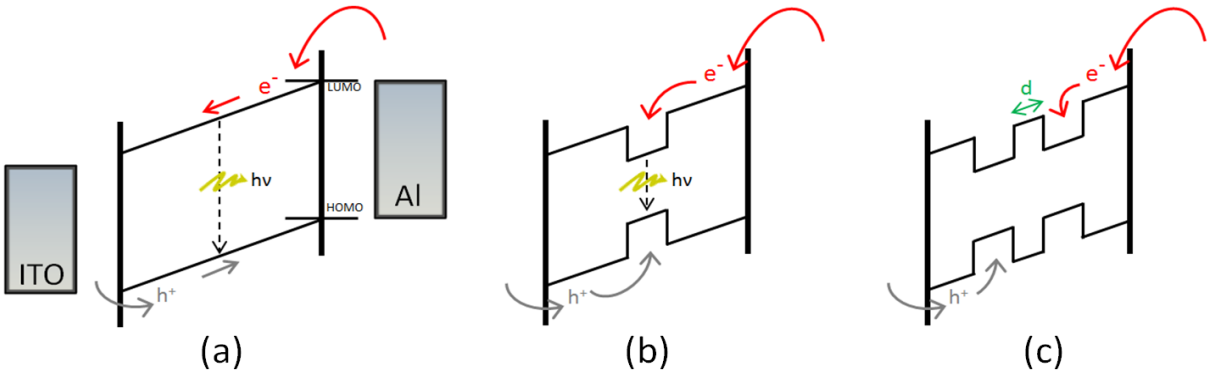


Figura 2: **(a)** Esquema ilustrativo da estrutura de um OLED convencional. O eletrodo de alumínio é fonte de elétrons, enquanto que o eletrodo de ITO injetor de buracos. Quando ocorre a recombinação elétron–buraco há emissão de luz. **(b)** Região de recombinação é restrita a espessura do poço de potencial com a introdução de um QW, aumentando a eficiência do OLED. **(c)** OLED com múltiplos poços podem ser utilizados para estudo de tunelamento de barreira de espessura "d".

Quando se incorpora um QW na estrutura de um OLED, Figura 2b, a região de recombinação excitônica diminui, ocasionando um aumento na eficiência do LED. O material utilizado como "poço" de potencial deve ser compatível com a camada ativa inicial do LED (QIU et al., 2002; SESSOLO; BOLINK, 2011; ZHAO et al., 2012). Estudos em fase inicial realizados no IFSC-USP mostram que OLEDs compostos por vários QWs apresentam efeitos de tunelamento que, ou "apagam" completamente o dispositivo ou diminuem drasticamente sua eficiência. Do ponto de vista de física básica trata-se de uma ferramenta poderosa para o estudo de efeitos quânticos de tunelamento em trabalhos futuros. Na Figura 2**c** pode ser visto um OLED composto por dois QWs. Para que exista recombinação o elétron deve vencer (tunelar) a barreira de comprimento "d" e altura "h", esta última associada a diferença de potencial entre os dois materiais que compõe o QW.

A compreensão e o controle dos processos que envolvem a formação e migração do estado excitado formado por éxcitons no interior dos OQWs são fatores primordiais para sua efetiva aplicação nos dispositivos optoeletrônicos citados anteriormente. A Figura 3 ilustra a configuração de bandas de energia para dois materiais. A pequena distância entre determinado material A promove a troca de energia para outro material B através da transferência de estado excitado, mediado ora por cargas, ora por energia ressonante.

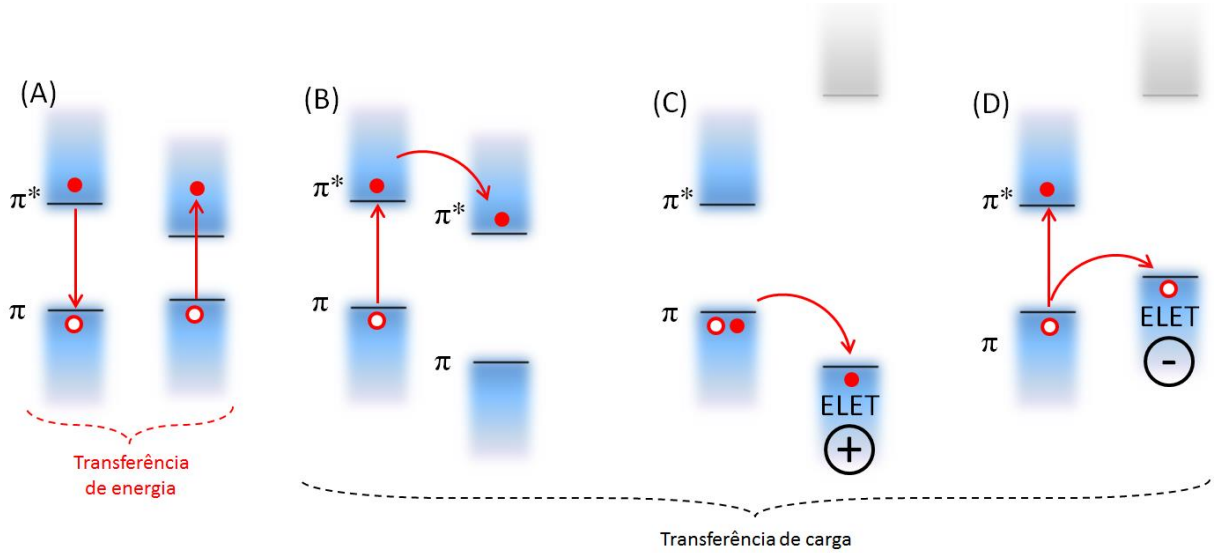


Figura 3 - Representação dos processos de transferência de estado excitado entre Polímero/Polímero através de ressonância entre estados energéticos (A). Transferência de carga entre Polímero/Polieletrólito com migração do estado excitado π* (B). Transferência de carga da banda π em interface do tipo Polímero/Polieletrólito com alta eletronegatividade (C). Transferência de carga da banda π na interface Polímero/Polieletrólito eletropositivo (D).

Os processos de migração levam em conta, em sua grande maioria, a desativação do estado excitado inicial (Figura 3A e Figura 3B). Por outro lado, existem estruturas como as apresentas na Figura 3C e Figura 3D que evidenciam processos de transferência de carga entre bandas π. Processos envolvendo o estado fundamental tornam-se acessíveis devido às características geométricas dos poços quânticos utilizados.

Nesse contexto, entendemos ser fundamental desenvolver experimentos e metodologias capazes de elucidar os processos de geração, migração e dissociação dos éxcitons em *Polymer Quantum Wells* (PQWs). Para tal, algumas investigações apresentam foco na caracterização da estrutura e propriedades físicas dos filmes poliméricos ultrafinos utilizados em PQWs. A técnica de deposição SA-LbL permite a obtenção de filmes ultrafinos definidos aqui como sendo filmes que apresentam espessura igual ou menor que o raio típico de migração do éxciton (aproximadamente 3-7 nm) (ATHANASOPOULOS et al., 2009, 2010; MIKHNENKO et al., 2008). Estes filmes estão sujeitos a processos de transferência de energia quando formam um poço quântico. A dinâmica do estado excitado em filmes e agregados de polímeros condutores é alterada por processos de transferência de energia que levam a captura da excitação por centros supressores da emissão, aniquilação singleto-singleto (SCHOLES, 2003) e a despolarização da emissão (BARBARA et al., 2007) que podem ser utilizados como indicativo crucial para o projeto e funcionamento de dispositivos optoeletrônicos.

Filmes poliméricos ultrafinos fazem parte da tentativa de desenvolver um modelo de sistema utilizando materiais bem caracterizados, que se bem sucedida, poderá ser incorporado em dispositivos baseados em pares elétron-buraco sem grandes alterações estruturais. Por outro lado, a utilização da técnica de deposição líquida SA-LbL é uma tentativa de demonstrar a possibilidade de fabricação de filmes poliméricos multicamadas altamente ordenados pouco descritos na literatura. Esta técnica apresenta algumas vantagens quando comparada com outras técnicas de deposição: (1) não necessita de um sistema robusto para a preparação dos MQWs; (2) possibilita a deposição em camadas sobre o substrato permitindo a obtenção de filmes multicamadas ao longo da direção normal de crescimento; (3) pode reduzir consideravelmente o tempo de preparo dos filmes; (4) permite o uso de substratos flexíveis.

Portanto, neste trabalho, daremos ênfase à caracterização óptica de todas as etapas envolvidas para a obtenção de estruturas do tipo PQW. A técnica de deposição utilizada foi a *spin-cast* para obtenção dos filmes ultrafino e SA-LbL para os poços quânticos. As caracterizações ópticas foram realizadas através de medidas de absorção UV-Vis e fotoluminescência. A qualidade morfológica dos filmes foi verificada por imagens de

microscopia confocal. Foram propostas explicações qualitativas para processos de depleção de elétrons π em interfaces do tipo Polímero/eletrólito e dinâmica excitônica em interfaces Polímero/Polímero. Também discutiremos o forte confinamento excitônico em MQWs apresentando resultados convincentes que permitem a aplicação direta de tais estruturas em LEDs.

A tese está organizada da seguinte forma: Introdução, com foco no estudo realizado sobre filmes finos e poços quânticos, apontando desafios e traçando objetivos para enfrentamento dos problemas existentes neste tipo de pesquisa. Capítulo 2 exibe uma revisão sobre polímeros conjugados, dando ênfase a sua estrutura eletrônica e fotofísica em polímeros conjugados, ressaltando processos de absorção, emissão e transferência de energia do estado excitado. O Capítulo 3 contém toda a parte experimental do trabalho, tais como: técnica de deposição *spin coating* e a técnica de automontagem assistida por *spin* (SA-LbL), ambas utilizadas nesse trabalho. O mesmo capítulo apresenta os materiais utilizados no trabalho, bem como as técnicas de caracterização e a configuração experimental dos filmes obtidos. Os Capítulos de 4 e 5 são destinados aos resultados e discussões dos sistemas de camadas ultrafinas e estruturas obtidas do tipo poços de potenciais. Por fim, as considerações finais e sugestões para possíveis trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 6.

2 POLÍMEROS CONJUGADOS

Polímeros são macromoléculas formadas por monômeros. Inicialmente classificados como materiais dielétricos foram largamente aplicados em revestimento de materiais condutores, isolantes térmicos, na indústria automotiva e cosmética. Esses materiais são obtidos por meio de vários processos químicos de polimerização a partir de pequenas unidades constituintes denominadas monômeros (CALLISTER, JR., 2008). O tamanho e interconectividade das cadeias poliméricas influência diretamente as propriedades mecânicas e de interação desses materiais, podendo apresentar diferenças entre as características iniciais dos monômeros que os constituem. Desde que Staudinger em 1920 mostrou a existência de macromoléculas, uma variedade enorme de procedimentos experimentais foi utilizada para a síntese de diversos materiais com propriedades mecânicas inovadoras (MÜLHAUPT, 2004).

No sentido de atender a demanda da sociedade em diversas áreas, muitos materiais poliméricos foram identificados, produzidos e até mesmo criados ao longo de décadas. Podem ser destacados os polímeros naturais: celulose, obtida de monômeros de açúcar; Proteínas, obtidas a partir de aminoácidos. No lado oposto aos polímeros naturais surgiram os polímeros sintéticos, dos quais se destacam os plásticos, como os nylons, poliuretanos, poliésteres, o polietileno e borrachas sintéticas. Os silicones estão entre os mais importantes compostos da classe de polímeros híbridos, ou seja, compostos orgânico-inorgânicos (CALLISTER, JR., 2008).

Mudanças significativas das propriedades mecânicas, elétricas e ópticas podem ser alcançadas mediante substituições ou acréscimo de determinados elementos na cadeia polimérica. Como exemplo, os silicones possuem cadeia principal inorgânica de silício e oxigênio com grupos de átomos secundários orgânicos. Em diversos polímeros orgânicos a

cadeia principal é constituída basicamente de hidrocarbonetos, podendo ou não apresentar ramos laterais ou cadeias secundárias. Dentre os orgânicos existem os chamados polímeros semicondutores π-conjugados, estudados ao longo das últimas décadas por conta de suas propriedades optoeletrônicas.

O termo *conjugado* é aplicado aos polímeros que apresentam em sua cadeia principal ligações simples e duplas de forma alternada. Dois exemplos de polímeros desse tipo são apresentados na Figura 4 (KIESS, 1992). No ano de 1977 o poliacetileno, naturalmente isolante, foi erroneamente sintetizado com alta concentração de catalizador, conferindo a este polímero condutividade próxima a dos metais (CHIANG et al., 1977).

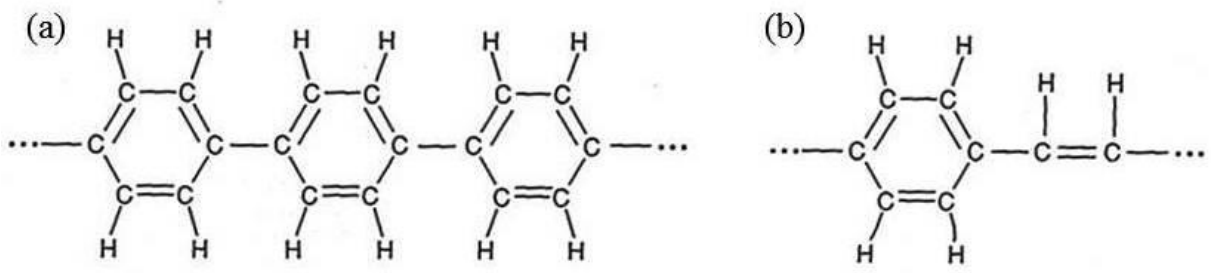


Figura 4: Estrura química dos polímeros conjugados. (a) poli(*p*-fenileno) e (b) poli(*p*-fenileno vinileno) (KIESS, 1992).

Durante o processo de dopagem, em termos de semicondutores inorgânicos, o polímero pode ser dopado com agentes oxidantes que corresponde a dopagem *tipo-p*, enquanto agentes redutores correspondem a dopagem *tipo-n*. De forma geral, tanto agentes oxidantes como redutores afetam os elétrons π (pi), enquanto os elétrons σ (sigma) mantém a cadeia polimérica unida (CHIANG et al., 1977). Os elétrons σ formam ligações rígidas entre átomos de carbono adjacentes, enquanto os elétrons π, mais fracamente ligados, podem se estender teoricamente por toda a região conjugada. A deslocalização dos elétrons π é atribuída a sobreposição de orbitais atômicos p_z alternantes que são perpendiculares ao plano da molécula. Na realidade, as cadeias poliméricas apresentam defeitos químicos ou regiões de torção e dobras que limitam o tamanho das regiões conjugadas. Neste sentido, o elétron π pode ser dito localizado em termos do *comprimento de conjugação*, que por sua vez pode ser descrito como um grupo de átomos pertencentes a uma mesma região conjugada. Em geral, essas regiões agem de forma quase independente formando estados localizados que interagem entre si, conhecido como cromóforos. Sendo assim, as propriedades de cada polímero estão

associadas a uma distribuição de cromóforos, que se torna mais ou menos influente de acordo com a diferença de comprimento de conjugação de todas as cadeias poliméricas da amostra.

Uma descrição mais completa de sistemas poliméricos conjugados deve levar em conta ainda fatores estruturais como, por exemplo, a polidispersividade e defeitos estruturais. Dentre os defeitos estruturais destacam-se os defeitos químicos e os movimentos de torções que a cadeia polimérica está sujeita. Torções ocasionam quebra de conjugação na cadeia polimérica, formando segmentos conjugados de diferentes tamanhos. A diferença de conjugação reflete em seu comportamento elétrico, óptico e até mesmo em propriedades mecânicas. (SCHOLES; RUMBLES, 2006).

2.1 ESTRUTURA ELETRÔNICA

Durante a década de cinquenta a descrição feita por Peierls esclareceu várias características sobre a estrutura eletrônica de polímeros conjugados. Peierls baseou seus estudos na molécula de poliacetileno por ser um polímero conjugado linear simples. Cada grupo CH do poliacetileno compartilha um elétron π não localizado no segmento conjugado. Os orbitais atômicos, neste caso, encontram-se espalhados ao longo de todo o comprimento conjugado e as energias do sistema são descritas através da teoria do orbital molecular.

Devido a descrição da energia ser consequência de interações da rede como um todo, surgem intervalos de energia permitidos em extensas regiões da molécula formando bandas. O termo banda de energia representa apenas uma enorme quantidade de estados eletrônicos acessíveis ao sistema. Além do mais, o compartilhamento de elétrons π resulta em uma banda de energia semipreenchida e uma instabilidade na molécula devido a estados ressonantes provocada por espaçamentos iguais entre os grupos CH. A instabilidade entre níveis energéticos proporciona o surgimento de uma região de energia proibida, conhecida como “lacuna”, de aproximadamente 1,4eV para o poliacetileno (PEIERLS, 1996; SU; SCHRIEFFER; HEEGER, 1979).

Em termos de orbitais moleculares as ligações químicas entre átomos de polímeros conjugados são constituídas pela hibridização sp^2. Para moléculas baseadas em carbono, uma hibridização sp^2 é essencialmente a sobreposição entre os orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$. Isso resulta em três orbitais híbridos sp^2 por átomo de carbono e um orbital livre $2p_z$ (BARFORD,

2005). O tipo de ligação covalente, σ ou π, entre os átomos depende da maneira que ocorre a sobreposição entre os orbitais envolvidos.

Quando a sobreposição dos orbitais acontece ao longo do eixo que liga os carbonos da cadeia principal (internuclear) a ligação é denominada σ. Por outro lado, se a sobreposição ocorre através da aproximação de orbitais perpendiculares ao eixo internuclear, a ligação é denominada π. Para uma melhor visualização dos orbitais, a Figura 5a ilustra os orbitais sp^2, onde ocorre as ligações localizadas sigma. A Figura 5b apresenta os orbitais pz e a deslocalização da ligação π devido a sobreposição dos orbitais pz.

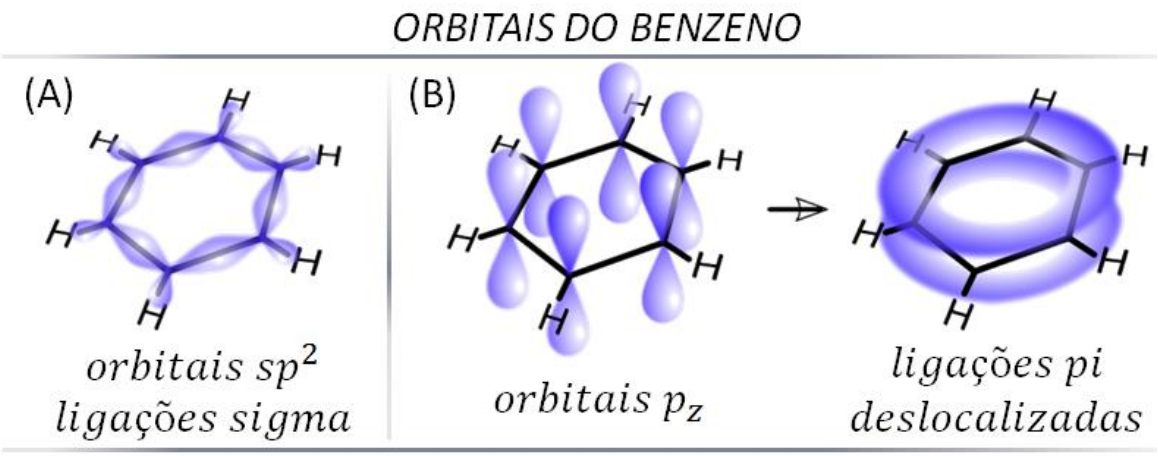


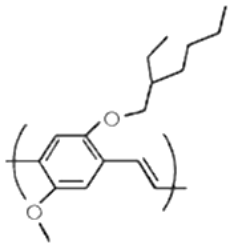
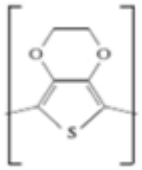
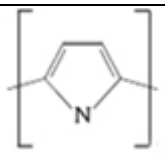
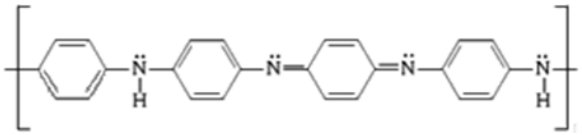
Figura 5: Ilustração das ligações covalentes da molécula de benzeno. (a) orbitais localizados σ e (b) orbitais *pz* e orbitais moleculares não localizados π. Adaptado de wikimedia.org.

A superposição entre os orbitais livres $2p_z$ na região conjugada dá origem a orbitais moleculares com caráter ligante e antiligante. Como resultado dessa superposição, duas regiões energéticas são formadas, uma banda de orbitais ligante (banda π) e uma banda de orbitais antiligante (banda π*). O orbital da banda π que possui energia mais elevada é denominado de HOMO (*Highest Occupied Moleulcar Orbital*) e o orbital da banda π* que possui menor energia é denominado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é denominada de lacuna de energia E_g (ou *gap* de energia), e em geral corresponde à transição eletrônica de menor energia no sistema.

Diversas características dos semicondutores orgânicos podem ser associadas ao tamanho da lacuna de energia E_g. O valor do lacuna de energia é obtido através da separação entre as bandas HOMO e LUMO, indicando o tamanho de conjugação: altas energias para

pequenos comprimentos de conjugação e baixas energias para grandes comprimentos de conjugação. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento do confinamento eletrônico dos elétrons π. O valor do lacuna pode ser influenciado caso existam impurezas, imperfeições na cadeia polimérica, grupos laterais e outros fatores que ocasionam quebra de conjugação (WANG; SAXENA; BISHOP, 1994). A maior parte dos polímeros conjugados possui a lacuna de energia entre 1,5 eV e 3,5 eV, e são frequentemente chamados de semicondutores orgânicos (YANG; OLISHEVSKI; KERTESZ, 2004). Na Tabela 1 são apresentados alguns valores de lacuna de alguns polímeros conjugados com seus respectivos monômeros.

Tabela 1: Exemplo de algumas moléculas de polímeros conjugados com suas respectivas energias de lacuna.

Nome	**Fórmula estrutural**	**E_{lacuna} (eV)**
Poliacetileno $(CH)_x$		1,5
MEH-Poli(p-fenileno vinileno) (MEH-PPV)		2,10-2,20
Polietileno dioxitiofeno (PEDOT)		2,13
Polipirrol (PPy)		3,10
Polianilina (PANI)		3,20

Fica evidente o elevado número de combinações que podem ser realizadas para a obtenção de diferentes lacunas de energia. Em sua grande maioria, os polímeros apresentam alta desordem molecular, ou seja, são constituídos por segmentos com diferentes graus de

conjugação. Neste sentido, o valor da lacuna de energia é uma média. A promoção de um elétron da banda HOMO para a banda LUMO é conhecida como *excitação eletrônica*.

O estado excitado de um polímero é uma configuração energética metaestável fazendo com que o elétron retorne para seu *estado fundamental* na banda HOMO após um tempo de vida característico. Durante o processo ocorre a emissão de um fóton com energia E=*hv*, onde *h* é a constante de Planck e *v* é a frequência da onda emitida. A frequência da onda emitida está associada ao tamanho da lacuna de energia E_g. Neste sentido, os *polímeros conjugados luminescentes* apresentam como principal característica a geração de radiação na região visível a partir do relaxamento do estado excitado.

Existem alguns modelos que descrevem os processos de excitação energética em polímeros conjugados. Em sua grande maioria estes modelos levam em conta impurezas e ainda tratam a cadeia polimérica não totalmente alinhada e nem tão rígida. Tais fatores aumentam a interação entre vizinhos provocando torções e estiramentos alterando a sobreposição dos orbitais p_z, ocasionando distorções na banda π limitando o comprimento de conjugação (FACETO, 2012).

Limitar o comprimento de conjugação significa dizer que o elétron excitado não é completamente deslocalizado ao longo de toda a cadeia, mas sim em uma região delimitada por poucos *meros* ainda sob influência de interações coulombianas. Neste sentido, o processo de excitação dá origem a um par elétron-buraco chamado de *éxciton*. Dependendo da distância de separação entre o elétron excitado localizado na banda LUMO e o buraco localizado na banda HOMO, o éxciton pode ser classificado como: éxciton Frenkel (Figura 6A), configuração na qual o éxciton permanece na vizinhança do buraco na mesma molécula formando um par com alta energia de ligação; ou éxciton Mott-Wannier (Figura 6B), no qual a separação entre o par elétron-buraco é grande e, portanto, apresenta energia de ligação pequena, permitindo o movimento dos portadores de carga de forma independente.

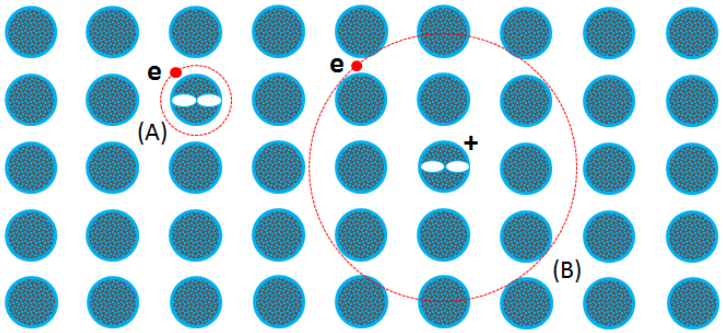


Figura 6: (A) Éxciton Frenkel, (B) Éxciton Mott-Wannier em uma rede cristalina.

O éxciton é responsável por diversas propriedades incessantemente estudas em polímeros conjugados das quais destacam-se propriedades elétricas e ópticas que surgem da natureza conjugada destas macromoléculas (BLYTHE, 2005; FRIEND; BRADLEY; TOWNSEND, 1987).

2.2 POLÍMEROS CONJUGADOS LUMINESCENTES

Como mencionado anteriormente, durante o processo de excitação um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência, dando origem ao estado excitado. Logo após a excitação o par elétron-buraco passa por um processo de relaxamento ultrarrápido levando a formação de um éxciton-pólaron, que é um estado ligado formado pelo par elétron-buraco e a deformação causada na rede. Após determinado tempo ocorrem processos que levam à recombinação do par elétron-buraco. O processo de recombinação excitônica pode gerar ondas eletromagnética, que de forma geral pode ser entendida como a *luminescência* (FRANKEVICH et al., 1992; GAILBERGER; BÄSSLER, 1991).

Durante o tempo de vida do éxciton existem diversos processos que contribuem para a desativação do estado excitado. O par elétron-buraco pode recombinar-se de forma radiativa, emitindo fótons ou por processos não radiativos, onde a energia é dissipada em forma de fônons na matriz polimérica. As seções a seguir pretendem descrever de forma sucinta os processos ópticos fundamentais que ocorrem desde a geração do estado molecular excitado até à sua desativação por meio de processos radiativos e não radiativos.

2.3 FOTOFÍSICA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

As propriedades ópticas de polímeros conjugados são determinadas principalmente pelos elétrons π. Quando um segmento conjugado de um polímero absorve um fóton com energia hv (h é a constante de Planck e v é a frequência da radiação) um elétron é promovido da banda π (estado singleto, S_0) para a banda π^* (estado singleto, S_1) deixando um buraco na banda π. Esse processo é denominado de transição interbanda $\pi - \pi^*$, ou simplesmente de excitação eletrônica. Após a excitação óptica, o estado molecular é chamado de estado

excitado, onde o elétron e o buraco são ligados por meio da interação de Coulomb formando um éxciton.

O processo chamado de absorção óptica é responsável pelo ganho de energia da molécula. O termo fotofísica abrange os processos que ocorrem desde a excitação molecular por um fóton até a relaxação energética da molécula para seu estado fundamental. O processo de relaxação pode ocorrer dentro da mesma molécula, denominados de processos intramoleculares, ou entre moléculas adjacentes, chamados de processos intermoleculares. Além disso, a relaxação energética pode ocorrer de forma radiativa ou não-radiativa. Nas seções a seguir constam breves exposições a respeito dos possíveis canais de relaxação energética.

2.3.1 ABSORÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA

A absorção de luz dentro de um material segue a Lei de Beer-Lambert (BORGES, 2001). Sua intensidade é reduzida por um fator exponencial que depende de quanto a luz penetra no material e das características intrínsecas de cada material. A excitação de um segmento conjugado por meio da absorção de um fóton pode ser representado por,

$$S_0 + h\nu \rightarrow S_1 \qquad absorção$$

onde S_0 representa o segmento conjugado, $h\nu$ a energia do fóton e S_1 o estado excitado. O processo de excitação por absorção ocorre a uma taxa (k_A) da ordem de 10^{15} s^{-1}. O processo que leva a absorção bem como todos os processos ópticos estudados aqui pode ser visualizado na Figura 7.

Acima do primeiro estado excitado, S_1 na Figura 7, existem níveis vibracionais energeticamente acessíveis, cuja existência é atribuída ao forte acoplamento elétron-fônon entre os estados eletrônicos e vibracionais devido ao movimento dos núcleos atômicos ao longo da cadeia polimérica. Significa dizer que ao excitar cadeias poliméricas, fônos serão gerados e, por consequência, surgirão níveis vibracionais de maior energia para cada nível eletrônico alcançado (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

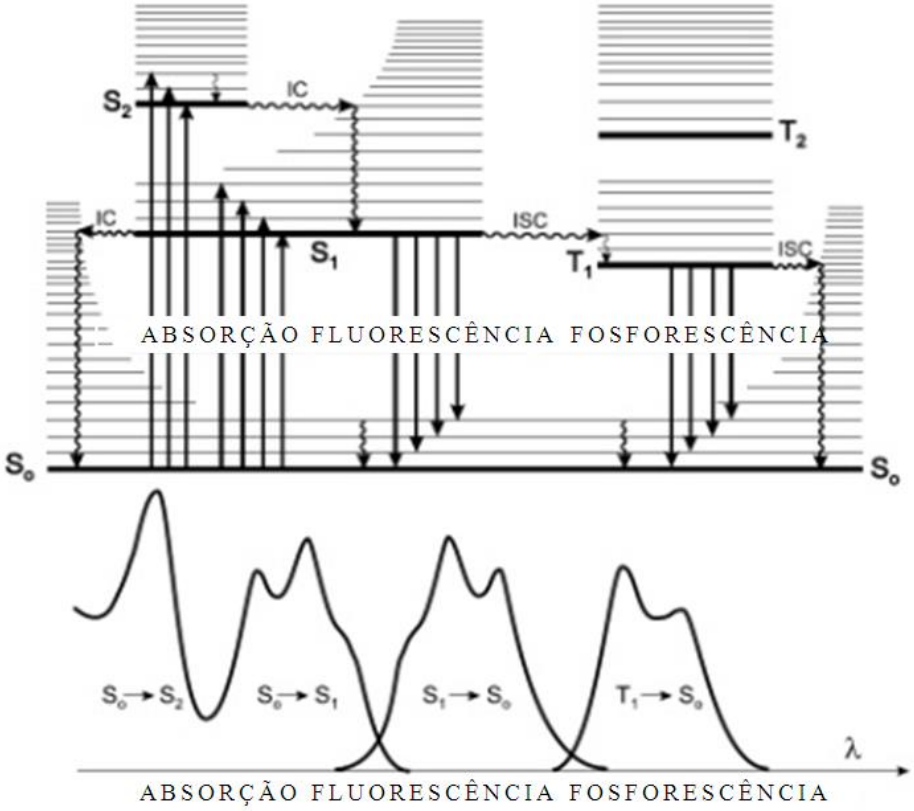


Figura 7 - Diagrama e ilustração dos processos óticos em polímeros conjugados e das posições relativas para os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.

Após o segmento conjugado ser excitado inúmeros processos podem atuar para desativar o estado excitado S_1. Experimentos demonstram que um dos canais mais eficientes é a relaxação energética mediada por estados vibracionais dentro de uma banda indicados por setas onduladas na Figura 7. Dado processo de relaxação interna multifônons ocorre com taxas (k_R) em torno de 10^{12} s^{-1} (KERSTING et al., 1993; SCHEIDLER et al., 1996) e é representado por,

$$S_1^v \rightarrow S_1^{v-1} \rightarrow S_1^{v-2}$$

onde os expoentes v representam os níveis vibracionais do estado excitado S_1. Esse processo geralmente continua até o fundo da banda vibracional do estado S_1^0 com v=0. Outro tipo de relaxação vibracional intramolecular chamado de conversão interna (IC) ocorre mediante

ressonância com estados vibracionais de alta energia pertencentes a outro estado eletrônico, como S_0^{ν}, permitindo que os portadores de carga alcancem um estado de mais baixa energia, porém, com mesma orientação de spin, *estado singleto*. O cruzamento intersistema (ISC) é outro processo não radiativo que compete com o relaxamento vibracional. Nesse processo o estado excitado é transferido por processo conhecido como *spin flip* para um *estado excitado tripleto* (T_1) de menor energia com diferente multiplicidade, podendo relaxar vibracionalmente para o estado fundamental ou decair radiativamente em tempos grandes, em geral maiores que µs.

O estado excitado (singleto ou tripleto) pode ser desativado através de um processo radiativo denominado luminescência (emissão de fóton) ou por processos não radiativos. O processo radiativo denominado *fluorescência* ocorre a partir do estado singleto; e é denominado *fosforescência* quando é proveniente do estado tripleto. O processo de decaimento radiativo denominado fluorescência pode ser representado por:

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu \qquad fluorescência$$

essa transição ocorre entre o estado vibracional de menor energia do estado excitado para os outros estados vibracionais do estado eletrônico fundamental como pode ser visto na Figura 7. A taxa desse processo (k_F) para estados singleto é da ordem de 10^9 s^{-1}.

A fluorescência é um tipo de emissão menos provável de acontecer quando comparada a fosforescência. Quando os elétrons são excitados a maior parte assume uma configuração de estado singleto. O decaimento energético do estado tripleto até o nível fundamental gera a fosforescência, vista na Figura 7 como a transição eletrônica $T_1 \rightarrow S_0$. A taxa desse processo ($k_{F'}$) para estados tripleto é da ordem de 10^6 s^{-1} ou superior e pode ser representado por:

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu \qquad fosforescência$$

Para a fotoluminescência, que é o principal processo estudado aqui, a emissão ocorre proveniente da energia fornecida por meio de absorção de luz visível e ultravioleta.

2.3.2 DINÂMICA DO ESTADO EXCITADO

Foram expostos até o momento processos intramoleculares de desativação como relaxamento vibracional e cruzamento intersistema. Porém, o estado eletrônico excitado de uma molécula (polímero absorvedor de radiação) pode ser desativado através da Transferência de Energia (TE) incoerente, que leva à migração do estado excitado para outra molécula. A TE é responsável diretamente pela emissão resultante em sistemas poliméricos devido a grande interação entre estados energéticos. Essa transferência pode ocorrer entre duas moléculas com estados eletrônicos equivalentes, neste caso a transferência é denominada de homotransferência, ou entre moléculas distintas que é denominada de heterotransferência. Estes processos podem ser representados por,

$$D^* + D \rightarrow D + D^* \qquad homotransferência$$

$$D^* + A \rightarrow D + A^* \qquad heterotransferência$$

onde *D* e *A* representam, respectivamente, a molécula doadora e aceitadora. Elevada quantidade de migração de energia intermolecular pode ser responsável pela maioria das perdas não radiativas em sistemas com interação de muitos cromóforos, uma vez que a excitação durante o processo migratório pode ser extinta em centros supressores.

Em um sistema polimérico a excitação é transferida entre segmentos conjugados como descrito pelas relações acima. É importante mencionar que algumas condições devem ser satisfeitas para que exista alta eficiência na TE, tais como: posição relativa entre cromóforos, orientação relativa entre dipolos moleculares, fatores de ressonância entre estados energéticos (MAIA, 2006). Para análises futuras neste trabalho foram utilizados fatores como a posição relativa entre camadas e ressonância energética entre diferentes polímeros. A Figura 8 representa o processo TE para duas moléculas nas quais os estados vibracionais e eletrônicos emissivos do doador estão sobrepostos aos estados de absorção do aceitador.

Processos que apresentam TE (doador-doador ou doador-aceitador) são responsáveis pelo deslocamento espectral da emissão para o vermelho observado em polímeros estatísticos; ou ocasionam perda de luminescência, para casos em que o aceitador é um centro supressor ou armadilha. A existência de estados de menor energia com pequena probabilidade de emissão (*traps*) dissipa a energia de excitação de forma não radiativa (FACETO, 2012).

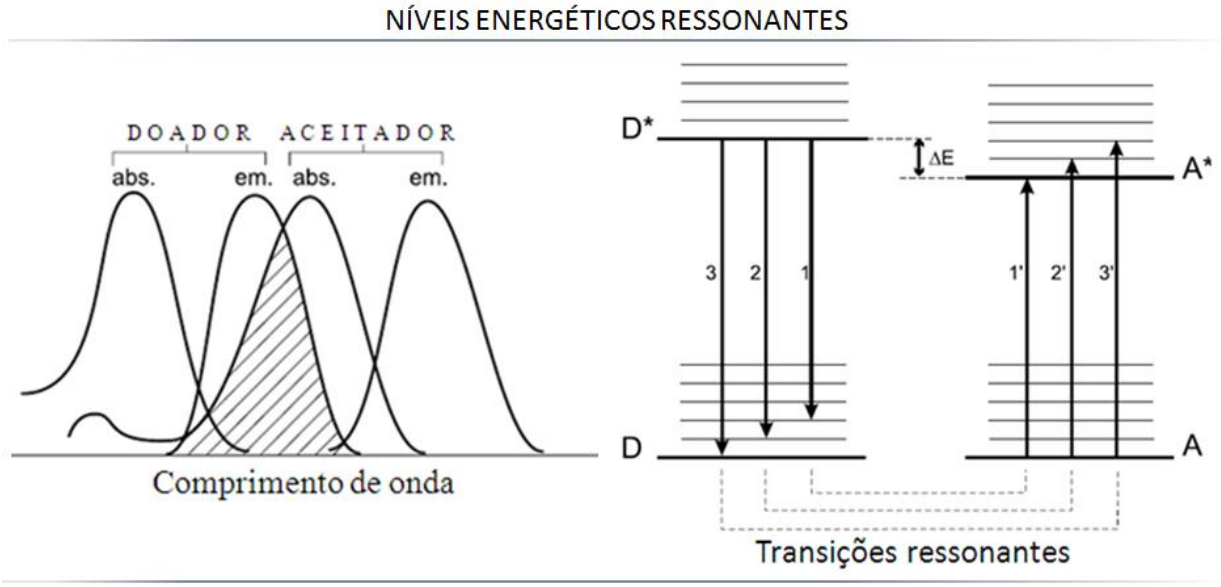


Figura 8 - Sobreposição do espectro de absorção de uma molécula aceitadora pelo espectro de emissão de uma molécula doadora. Quanto maior a zona de superposição menor será a perda de energia. Assim que a energia é transferida a molécula doadora volta para seu estado fundamental e a molécula aceitadora segue em seu estado excitado, até que ocorra a desativação por algum meio radiativo ou não radiativo.

No caso de centros supressores dentro da matriz polimérica, a excitação pode migrar entre segmentos conjugados e finalmente ser abatida pelo centro supressor (*trap* T). O caso limite ocorre quando a TE se faz diretamente do segmento conjugado doador para o centro supressor. A baixa concentração de doadores que funcionariam como aceitadores é a condição para que aconteça a supressão direta da excitação em tempos extremamente curtos que pode ser representa pela relação a seguir

$$D^* + T \rightarrow D + T^* \qquad migração\ para\ centro\ supressor$$

Para sistemas altamente desordenados ou concentrados, os estados energéticos de alguns segmentos podem ser alterados devido a forte interação molecular com segmentos próximos, gerando estados agregados (D_n) frequentemente escuros que funcionam como armadilhas. O par elétron-buraco nesses agregados supramoleculares, conhecidos como excímeros (D_n^*) podem ficar em regiões diferentes do agregado, levando a uma grande

diminuição da energia de ligação do par, tornando-o sujeito a desativação por separação de carga. Um exemplo são os agregados π-*staking* que se formam quando existe empilhamento entre anéis benzênicos de cadeias diferentes, no qual o estado de mais baixa energia é um estado escuro, por questões de simetria (KASHA, 1963; SPANO; SILVA, 2014)

$$D^* + D_n \rightarrow D + D_n^* \rightarrow D + D_n \qquad migração\ para\ agregados$$

Processos que levam a supressão da luminescência ou sistemas que contêm agregados acarretam perda de eficiência quântica em sistemas luminescentes. De forma geral, existem dois conjuntos de processos concorrentes responsáveis pela transferência do estado excitado entre moléculas: os processos triviais (emissão e reabsorção) e os processos de transferência de energia (prioritariamente Förster). Eles levam ao mesmo resultado final que é a migração para o vermelho da emissão. Porém os processos intermediários que ocorrem em cada um deles se diferem pelas distâncias típicas envolvidas nesses fenômenos. No caso dos processos triviais (emissão e reabsorção) a separação típica entre Doador e Aceitador deve ser da ordem do livre caminho médio da luz no meio (l), que em geral é muito maior que o comprimento de onda λ da luz emitida, no outro caso estamos no regime de campo próximo, em que os processos dominantes são os do tipo Förster. Ambos não requerem nenhuma interação entre o doador e aceitador, mas depende de uma sobreposição espectral e da concentração dos mesmos (PARKER, 1968; VALEUR, 2001).

Processos envolvendo emissão e reabsorção ocorrem para separações moleculares características da ordem do livre caminho do fóton reemitido. O livre caminho médio do fóton (l) pode ser escrito em função da seção de choque e da densidade de centros absorvedores. Após a excitação molecular em alta energia, inúmeros processos de emissão e reabsorção podem acorrer ao longo do caminho ótico quando $L>>l$ antes da emissão molecular final em baixa energia (Figura 9, à esquerda).

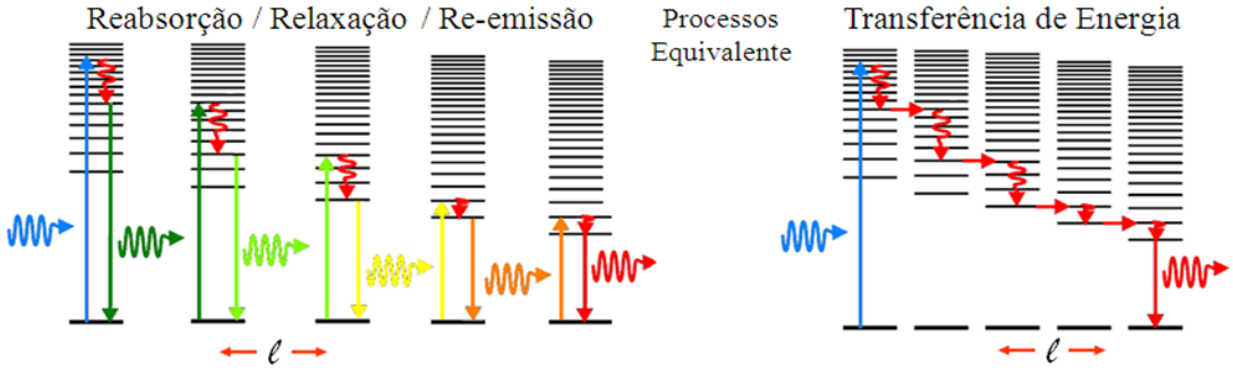


Figura 9 - Processos responsáveis pela transferência do estado excitado entre moléculas: a esquerda os processos de reabsorção, relaxação interna e re-emissão e a direita os processos de transferência de energia do tipo Förster.

O modelo que descreve a transferência de energia através de processos não radiativos próximos (Figura 9, à direita) foi descrito inicialmente por Förster em 1959 e é denominado muitas vezes Transferência de Energia Ressonante de Förster (FRET). Envolvem o termo dipolar da interação de Coulomb entre duas moléculas, uma inicialmente excitada e outra em seu estado fundamental. Este processo é não-radiativo mediado pela interação ressonante entre o dipolo de transição do segmento conjugado doador e o dipolo de transição do segmento conjugado do aceitador. Devido ao caráter dipolar, a FRET ocorre em uma região chamada zona de campo próximo com distâncias intermoleculares pequenas quando comparadas ao comprimento de onda típico da luz de emissão no material, porem grandes o suficiente para não haver superposição espacial significativa entre as funções de onda (B. WIEB VAN DER MEER, GEORGE COKER, 1994; FORSTER, 1959).

A zona de campo próximo faz com que a FRET ocorra na região de alguns nanômetros, que é exatamente a escala de distâncias típicas entre estados localizados (segmentos conjugados) nos polímeros estudados. Quando a estrutura vibracional de cada estado eletrônico proporciona condições favoráveis de ressonância para que ocorra a transferência de energia antes do decaimento radiativo, teoricamente podem ser alcançadas taxas de transferência (k_T) de até 10^{12} s^{-1}. Após a transferência de energia, o segmento doador retorna ao estado eletrônico fundamental e o segmento aceitador vai para o estado excitado, sem que ocorra efetivamente a transferência de elétrons entre os dois segmentos. Por isso, muitas vezes esse processo é chamado de transferência de energia, em oposição aos processos de transferência de carga. A Figura 10 ilustra como acontece FRET entre duas moléculas

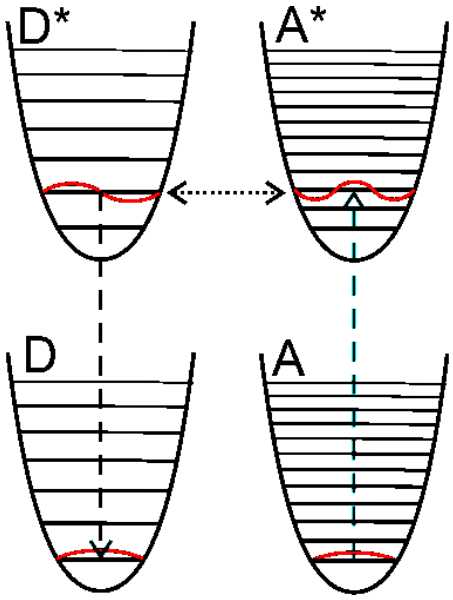


Figura 10 - Mecanismo Förster de transferência de energia. Um estado inicial D^* transfere energia de forma não radiativa para um estado *A* e então retorna para o estado fundamental *D*. (Adaptado de FACETO, 2007)

As taxas de transferência para processos FRET levam em conta fatores como a distância entre as moléculas envolvidas (R) e o raio de Förster (R_0). Para polímeros conjugados em sistemas de baixa densidade o raio de Förster típico é da ordem de 5 a 10 nm (BORGES, 2005b). O raio de Förster pode ser interpretado como a distância na qual o decaimento radiativo e a transferência de energia apresentam a mesma probabilidade de acontecer. A relação descrita por Förster em 1959 leva em conta R e R_0 da seguinte forma

$$k_T = k_F \frac{R_0^6}{R^6}$$

Os valores assumidos por k_T em função da razão (R_0^6/R^6) podem ser comparados com as taxas de decaimento radiativo (k_F) e relaxamento vibracional (k_R) através da Figura 11. Para regiões onde $R / R_0 \sim 0{,}3$ a taxa de transferência de energia é da mesma ordem que a taxa de relaxamento vibracional, isto significa que esses processos competem eficientemente um com o outro (Figura 11).

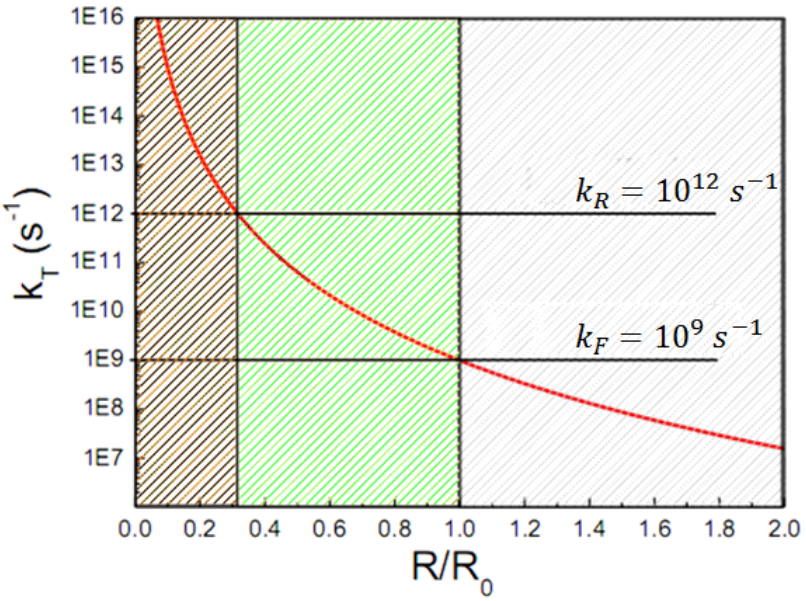


Figura 11: Taxa de transferência de energia k_T em função de R/R_0 e comparação com as taxas k_R e k_F (adaptado de GUSTAVO, 2012).

Para a região onde $0{,}3 \leq R/R_0 \leq 1{,}0$ a probabilidade de haver FRET é menor que a de relaxamento vibracional, mas maior que a da emissão. Assim, nesta região ocorre a migração da excitação, concomitantemente ao relaxamento vibracional. A terceira região é compreendida por valores em que $R/R_0 \geq 1.0$ onde predomina a emissão. É importante notar que para distâncias pouco maiores que R_0 existe baixa probabilidade de transferência, pois a taxa cai com a sexta potência da distância.

A distribuição estatística das distâncias e das orientações relativas intermoleculares promove uma distribuição de taxas de transferência entre moléculas excitadas e moléculas não excitadas em sua região de interação, característico de sistemas desordenados. Desta forma, não existe somente um caminho determinado para que ocorra a transferência de excitação entre duas moléculas, mas sim um infinito conjunto de possíveis caminhos envolvendo todas as moléculas que compõe o sistema, seja ele sólido ou líquido (MAIA, 2006).

Os principais processos presentes na fotofísica de polímeros condutores emissores de luz que discutimos neste capítulo: Processo de absorção, relaxamento vibracional, fotoluminescência e migração do estado excitado em sistemas de muitos cromóforos, estão esquematizados na Figura 12.

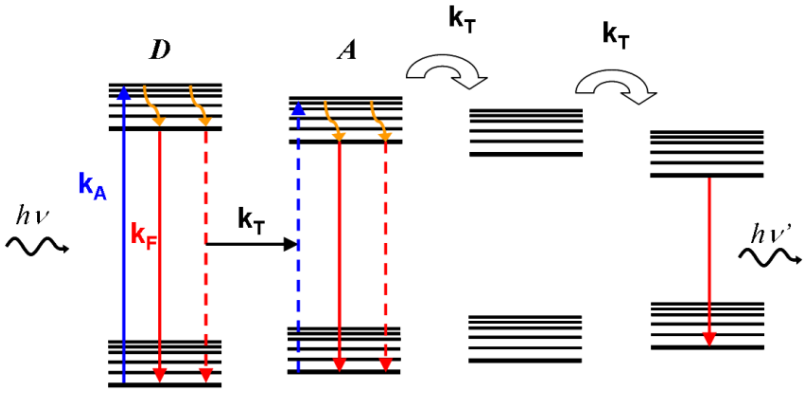


Figura 12: Migração do estado excitado resultado da transferência de energia entre os segmentos conjugados.

Como já discutimos anteriormente a transferência de energia ocorre preferencialmente dos segmentos conjugados de maior energia (maior densidade) para segmentos conjugados de menor energia (menor densidade), sugerindo que a taxa k_T assuma valores menores com o passar do tempo devido a ocupação dos sítios de baixa energia (FACETO, 2012). O estado energético alcançado no final desse processo é o de menor energia e, portanto, a fotoluminescência gerada $h\nu'$ possui menor energia que a radiação absorvida $h\nu$, dando origem a uma emissão deslocada para o vermelho.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 LIMPEZA DO SUBSTRATO DE QUARTZO

Foram utilizadas lâminas de quartzo como substrato para a deposição dos filmes multicamadas. A limpeza das lâminas foi realizada mediante a imersão em uma solução aquosa de permanganato de potássio ($KMnO_4$) (0,5 mg/mL) por 24 horas. Posteriormente, as lâminas foram imersas em uma solução de peróxido de hidrogênio H_2O_2 e água Milli-Q, (1:20) durante 1 hora. Após esse tempo os substratos foram lavados em água Milli-Q e posteriormente secos em fluxo de N_2.

3.2 SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

Dois polímeros com emissões distintas foram utilizados como camada ativa nos filmes fabricados sobre substratos de quartzo neste trabalho. O poli(9,9 dioctilfluoreno) (PFO) (American Dye Source) diluído em tolueno (Aldrich) a 0,5 mg/mL que apresenta emissão no azul e o polímero poli(p-fenileno vinileno (PPV) com emissão no verde. Este último obtido através do seu precursor poli(cloreto de tetraidrotiofeno de xililideno) (PTHT) e do contra íon negativo dodecilbenzeno sulfonado (DBS) (Aldrich) ambos diluídos a 0,5 mg/mL em água Milli-Q utilizando a mesma metodologia descrita por (MARLETTA, 2001).

Filmes multicamadas de polieletrólitos bem conhecidos foram utilizados como camada espaçadora. Como policátion foi escolhido o poli(cloreto de dodecildimetilamônio)

(PDAC) e como poliânion o poli(4-estireno sulfonado de sódio) (PSS), ambos adquiridos da Aldrich e solubilizados a 0,5 mg/mL em água Milli-Q.

3.3 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DOS FILMES

Foram utilizadas técnicas tradicionais para a obtenção de filmes de camada única e multicamadas. As próximas subseções apresentam as técnicas LbL e *spin-coating* como pré-requisitos para o desenvolvimento da deposição camada por camada assistida por *spin*.

3.3.1 TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM CAMADA POR CAMADA (LBL)

Surgiu como técnica revolucionária permitindo a obtenção de filmes por automontagem camada por camada via *dipping coating*. Técnica mais conhecida como LbL se caracteriza pela simplicidade do aparato experimental utilizado na construção dos filmes. De maneira mais simples, utiliza-se de soluções com diferentes afinidades eletrônicas para automontagem convencional. Diferentes materiais podem ser combinados resultando em filmes multicamadas com propriedades que podem ser distintas e únicas quando comparados aos materiais precursores (DECHER, 1997). Ainda existe a possibilidade de funcionalização de superfícies, aproveitando a versatilidade de algumas substâncias que apresentam alguma propriedade desejada ao sistema (STOCKTON; RUBNER, 1997; SUKHISHVILI; GRANICK, 2000).

Em 1966 surgiram os primeiros estudos sobre a automontagem baseado em interações químicas, Iler et. al. obtiveram filmes multicamadas de partículas coloidais via adsorção física através de automontagem (ILER, 1966). Porém, somente com os trabalhos de Decher, Lvov e colaboradores a técnica LbL passou a se difundir em diversas áreas da ciência (DECHER; LVOV; SCHMITT, 1994; DECHER, 1997b; SCHMITT et al., 1993), dentre algumas: manipulação de materiais em escala nanométrica (SASAKI et al., 2001), construção de sensores (VIEIRA et al., 2011) e biossensores (DECHER et al., 1994; FERREIRA et al., 2004).

As etapas do processo de deposição podem ser visualizadas na Figura 13A. Como base para o crescimento do filme é utilizado um substrato que deve ser previamente limpo. Na

primeira etapa o substrato é inserido por determinado tempo em solução positiva (policátion) para que ocorra a adsorção da primeira camada (etapa 1). Segunda etapa é o procedimento de retirada de excesso de material através de lavagem. O passo seguinte é a deposição da segunda camada de material feita através da imersão em aniônica (etapa 3) e por fim uma última lavagem é realizada. Após a execução dos quatro processos obtém-se um filme com uma bicamada policátion/poliânion. Cada ciclo (etapas 1→2→3→4) pode ser repetido até que o filme formado alcance o número de camadas desejadas. Outras etapas podem ser inseridas no procedimento de deposição LbL, como secagem no ambiente ou em fluxo de gás nitrogênio (N_2).

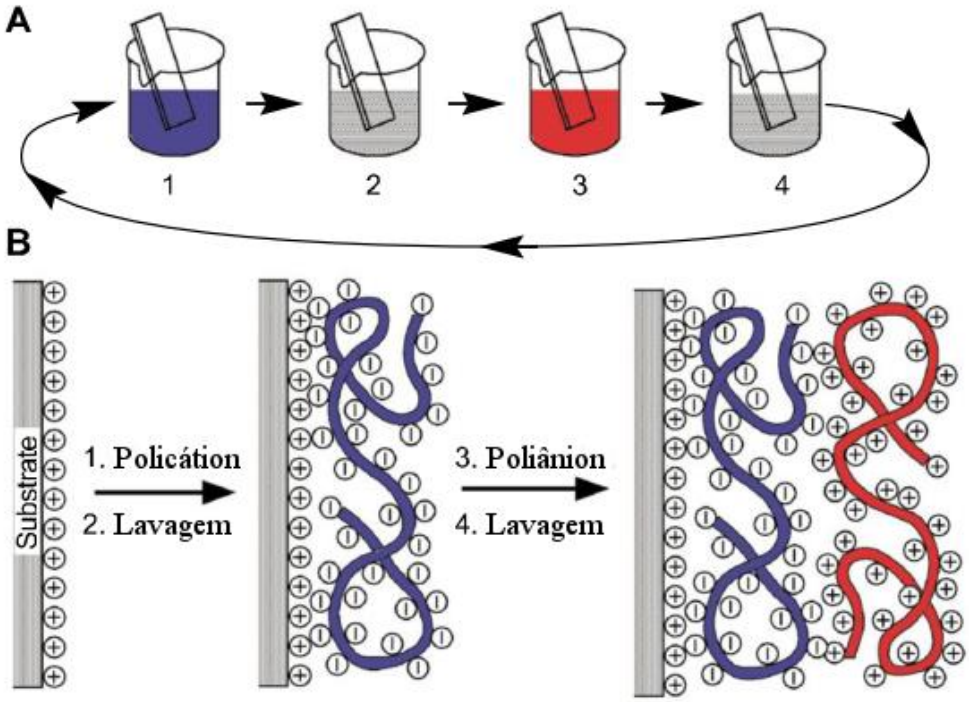


Figura 13: Representação esquemática da técnica de automontagem camada por camada. **(A)** Solução utilizadas. **(B)** Aspecto final do filme formado após a execução de um ciclo, onde: (1) Imersão em solução policatiônica, (2) Lavagem, (3) Imersão em solução aniônica e (4) Lavagem final. O processo segue em ciclos envolvendo as quatro etapas até o filme atinja o número desejado de camadas. (Adaptada de DECHER, 1997).

Algumas técnicas podem ser utilizadas para o monitoramento do processo de crescimento de um filme LbL, tais como a espectroscopia de absorção UV-Vis (FERNANDES et al., 2010) e a medida da massa do material adsorvido com auxílio de uma microbalança de cristal de quartzo (LOJOU; BIANCO, 2003).

3.3.2 Técnica de Deposição Spin-coating

A técnica de deposição *spin coating* é composta por duas etapas e pode ser considerada simples devido a estrutura necessária para a fabricação dos filmes. Utilizando apenas o *spinner*, aparelho integrado com "suporte" de substrato em eixo giratório e sistema de vácuo controlado eletronicamente é possível obter filmes de qualidade. Todo o processo de fabricação de filmes pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa é o posicionamento do substrato no eixo giratório (Figura 14A), a segunda é a deposição da solução sobre o substrato (Figura 14B). Terceira e última etapa (Figura 14C) é um processo hidrodinâmico que pode ser descrito como: Com a rotação do substrato inicia-se a formação do filme que ocorre ao mesmo tempo em que há perda de solução excedente devido a aceleração centrífuga; Enquanto o sistema de rotação permanece ativo ocorre a evaporação do solvente (MOKARIAN-TABARI et al., 2010). Durante esse processo a espessura do filme é reduzida e ao término da rotação o filme polimérico está completamente formado. Existem algumas variáveis que podem ser utilizadas para controlar a espessura dos filmes obtidos por *spin coating*, tais como: Velocidade de rotação, tempo de rotação, concentração da solução, tratamento do substrato.

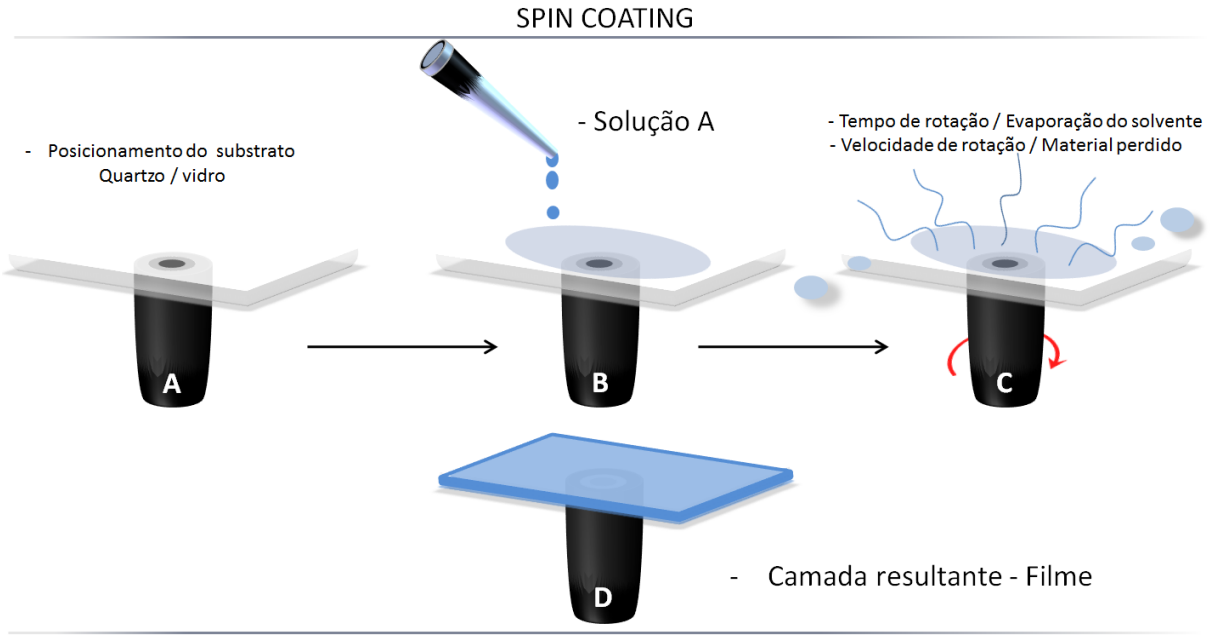


Figura 14: Formação do filme polimérico por *spin coating*. (a) Solução polimérica depositada sobre o substrato de quartzo. (b) No início da rotação do substrato com a solução polimérica ocorre perda de material polimérico e há a formação do filme. (c) Diminuição d a espessura do filme pela evaporação do solvente durante o intervalo em que a amostra é rotacionada. (d) Filme polimérico formado ao término da rotação.

3.3.3 TÉCNICA DE AUTOMONTAGEM ASSISTIDA POR SPIN (SA-LBL)

Com o objetivo de obter SQWs e MQWs foi necessário a utilização de técnicas que permitissem a deposição de camadas a partir de soluções com diferentes solventes. A alternativa encontrada foi a técnica de automontagem camada por camada assistida por spin - SA-LbL (*Spin-Assisted Layer by Layer*) (CHIARELLI et al., 2001; CHO et al., 2001) (Figura 15). A técnica em questão apresenta algumas vantagens em relação às técnicas LbL e *spin coating* das quais a principal é a possibilidade de deposição de soluções com solventes transversais. Significa dizer que questões de obrigatoriedade do uso de soluções aquosas, dependência de solubilidade entre os materiais envolvidos, controle preciso de tempo de imersão e outros podem ser desconsiderados.

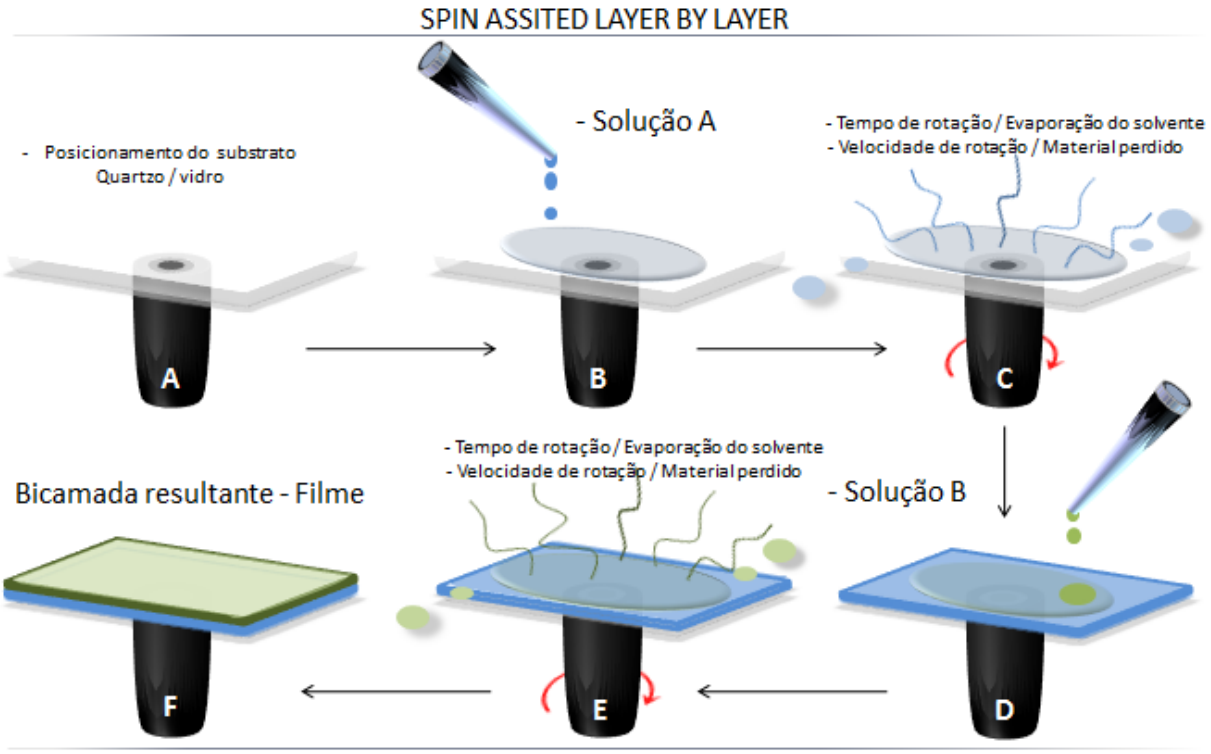


Figura 15: Representação esquemática da técnica de automontagem camada por camada assistida por spin (SA-LbL). A repetição do processo (B→E) permite obter filmes multicamadas.

De maneira geral, a técnica SA-LbL é uma combinação entre a LbL tradicional e a técnica *spin-coating* que foi proposta por Cho e colaboradores em 2001 (CHO et al., 2001). De acordo com Cho, a obtenção de filmes é realizada através da deposição de algumas gotas

da solução policatiônica sobre o substrato com subsequente ativação do *spinner* por determinado período de tempo até que ocorra a evaporação total do solvente (Figura 15B). O mesmo procedimento é repetido para a deposição da camada de poliânion (Figura 15D), resultado assim em uma bicamada (Figura 15F). Cada ciclo (etapas B→E) pode ser repetido até que o filme formado alcance o número de camadas desejadas.

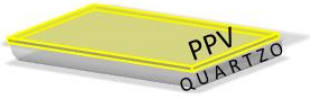
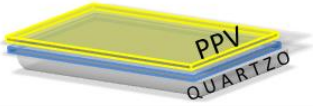
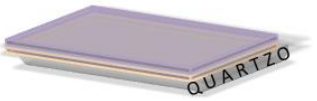
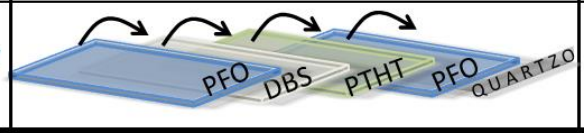
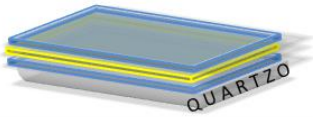
Existem alguns inconvenientes, para determinadas aplicações, que surgem devido à rápida evaporação do solvente. Em se tratando de espessura e recobrimento total do substrato os filmes fabricados através da técnica SA-LbL se mostram mais espessos e podem apresentar recobrimento parcial da superfície. Escolher a velocidade correta pode minimizar o problema de recobrimento parcial principalmente em soluções mais concentradas. O fato da técnica retornar filmes de maior espessura é esperado devido a maior quantidade de substância que permanece sobre substrato, podendo ser alterada através da velocidade: quanto maior velocidade menor espessura, quanto menor velocidade maior espessura. Já quando se trata de qualidade superficial a assistência do spin proporciona níveis superiores de qualidade quando comparada às técnicas LbL e *spin coating*.

Portanto, a técnica SA-LbL é uma excelente alternativa para a obtenção de filmes multicamadas principalmente devido ao diferenciado mecanismos de "adsorção" de material no substrato. Convencionalmente, a adsorção do material sobre o substrato na técnica LbL acontece devido a difusão das cadeias dos polieletrólitos via interações eletrostáticas, ou através de interações secundárias (ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e de Van der Waals) com posterior remoção de excessos através de lavagem. Com a utilização do *spinner* as etapas de evaporação e eliminação de excesso de material ocorrem em curtos intervalos de tempo contribuindo para o aumento da concentração do polieletrólito na superfície de deposição e, consequentemente, a sua adsorção (CHO et al., 2001b; LVOV et al., 1995).

3.4 FILMES, SQWS E MQWS ATRAVÉS DE SA-LBL

Diversos tipos de filmes foram fabricados a fim de se caracterizar as propriedades ópticas de cada etapa de deposição. A composição, deposição de camadas e estrutura final dos filmes se encontram resumidas na Tabela 2.

Tabela 2: Tipos de filmes fabricados sobre substrato de quartzo. A composição de cada filme muda de acordo com a característica desejada. Todas as amostras estudadas nesse trabalho podem ser obtidas através dos filmes A, B, C, D e E.

	Composição	Deposição de Camadas	T. Term.	Estrutura Final
A	PFO		—	
B	PTHT/DBS (PPV)		150°C Por 15 min	
C	PFO/ PTHT/DBS (PPV)		150°C Por 15 min	
D	PDAC/PSS		—	
E	PFO/ (PTHT/DBS) PPV /PFO		150°C Por 15 min	

Duas técnicas de deposição foram utilizadas para a obtenção dos filmes estudados: Spin-coating para filmes ultrafinos (A). SA-LbL para PPV (B) e espaçador PDAC/PSS (D). Através da combinação dessas técnicas foram produzidas estruturas do tipo PFO/PPV (C), SQW (E) e MQWs (não apresentada na Tabela 2).

As estruturas orgânicas SQWs investigadas neste estudo foram fabricadas utilizando a solução de PFO como camada de barreira sobre substrato de quartzo (Figura 16A). A solução de PFO foi gotejada sobre o substrato de quartzo (Figura 16B). Logo após o gotejamento da solução o *spinner* foi acionado a uma velocidade de 3000 rpm por 60 s (o tempo de rotação e a velocidade foram idênticos para todas as camadas de deposição). Com o filme ultrafino de PFO sobre o substrato de quartzo, o procedimento para a deposição dos polieletrólitos utilizando a técnica SA-LbL foi iniciada com o PTHT (Figura 16C). Em seguida o DBS é gotejado para formar a primeira bicamada do filme (Figura 16D). Por último a segunda camada de PFO é depositada dobre a bicamada PTHT/DBS (Figura 16E). Com o processo finalizado, o PTHT foi rapidamente convertido em PPV a baixas temperaturas (150° C) sob condições de vácuo por 15 min. O resultado final é a estrutura SQW (Figura 16F) com duas camadas de PFO como elemento de barreira e uma camada de PPV no centro formando um poço quântico.

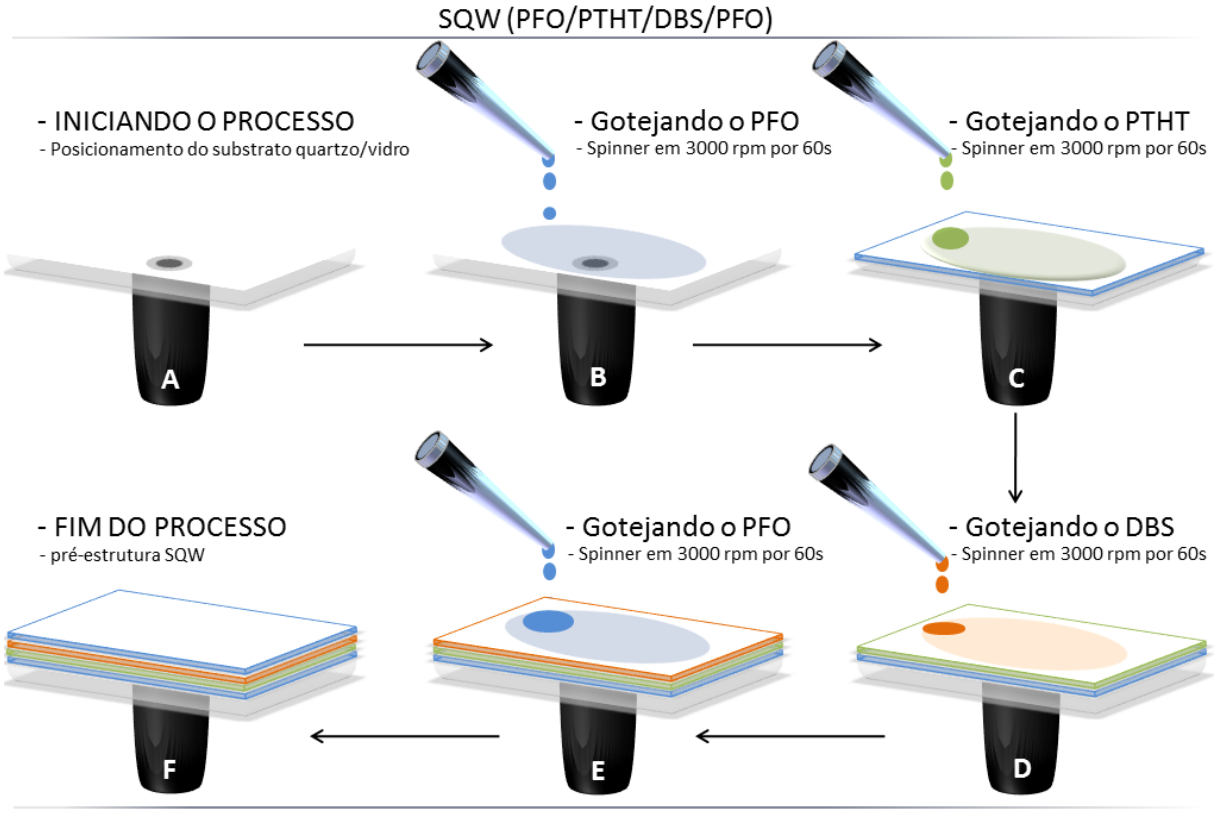


Figura 16: Esquema do método SA-LbL utilizado para fabricação de filmes multicamadas. O diagrama mostra passo-a-passo a deposição de cada camada para a obtenção de um SQW.

3.5 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

As propriedades ópticas desses filmes foram investigadas por espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência (PL). Para experimentos de absorção foi utilizado um espectrômetro Hitachi U-2001. Medidas de PL na região do visível foram obtidas excitando as amostras com um espectrofotômetro Shimadzu RF-5301. Ainda integram os resultados análises de Microscopia Confocal de Fluorescência de Varredura a Laser realizadas nas estruturas SQWs e MQWs através do microscópio *Zeiss* LSM-780. Todas as medidas foram realizadas sob condições atmosféricas.

As três subseções a seguir descrevem de forma sucinta cada uma das técnicas utilizadas.

3.5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

O método consiste na excitação de elétrons de uma determinada molécula através da incidência de ondas eletromagnéticas, promovendo transição entre os estados eletrônicos do material que se deseja caracterizar. Teoricamente e de forma abreviada, a medida de absorção pode ser entendida como a quantidade de energia que é retida durante a passagem de um feixe de luz através de uma determinada amostra em comparação à energia total de um feixe de referência. Vale ressaltar que o termo *absorção* se refere ao processo de absorver luz, enquanto que o termo *absorbância* é a quantidade matemática $log(I_0/I)$ que pode ser medida por equipamentos como um UV-Vis.

A absorbância pode ser escrita em função de parâmetros experimentais como a concentração C, espessura l e coeficiente de extinção ε. Inicialmente, deve se definir a seção de choque "σ" que representa a área efetiva, específica de cada molécula, que é atingida pela luz. Para uma luz incidente em um material com área A, espessura l e concentração C, o número de moléculas atingidas pela luz incidente de intensidade I_x é $CAdl$. Deste modo, a área efetiva para as moléculas presentes no sistema é $\sigma CAdl$ (PANKOVE, 1975). Após algumas considerações pode ser escrita a expressão final para a absorbância em função de parâmetros experimentais

$$\boldsymbol{A = \varepsilon C l}$$

O coeficiente de extinção ou absortividade molar (ε) é característico de cada substância sob uma série de condições exatamente definidas, tais como: comprimento de onda de excitação do aparelho, solvente e temperatura.

3.5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A técnica consiste basicamente na incidência de ondas luminosas de comprimento de onda específico sobre a amostra. Quando ocorre a absorção de luz por uma molécula em seu estado fundamental, um elétron da banda de valência é excitado para a banda de condução, produzindo um estado excitado. Com a saída do elétron da banda de valência para a banda de condução surge um buraco ou vacância na banda de valência. Após curto intervalo de tempo

ocorre a recombinação destes portadores de carga resultando em luminescência. Todo processo pode ser observado na Figura 17.

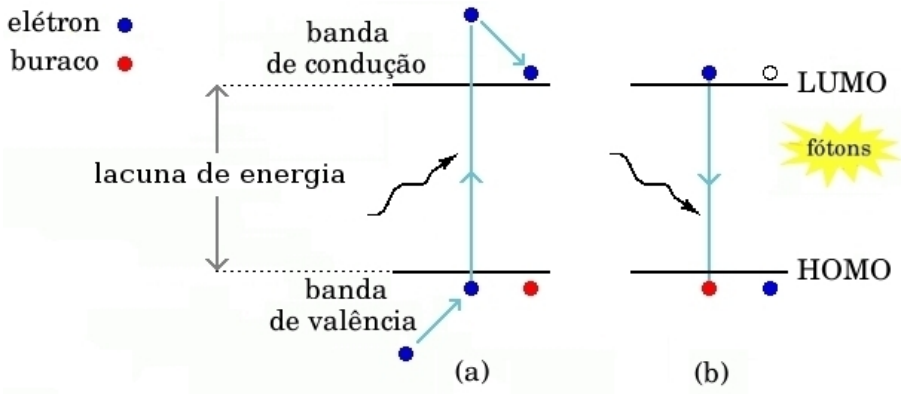


Figura 17: **(a)** Esboço do processo de excitação de elétrons do nível energético HOMO para o LUMO com subsequente **(b)** recombinação elétron/buraco ocasionando a emissão de fótons.

A luminescência proveniente da recombinação entre elétron/buraco é característica para cada molécula e é a fonte de informação das propriedades eletrônicas que podem ser observadas em um Espectrofotômetro (Fluorímetro) (BERNARD VALEUR, 2012; GFROERER, 2006). Os resultados são plotados em gráficos de *Intensidade vs. comprimento de onda* e podem ser de dois tipos: emissão e excitação da PL. Gráficos de intensidade da emissão mostram o perfil de emissão do material para determinado comprimento de excitação. Geralmente o comprimento de excitação utilizado é o máximo de absorção. Algumas propriedades podem ser observadas através da emissão, tais como: qualidade de interfaces entre duas espécies de materiais, estrutura eletrônica do material e processos envolvidos na recombinação de portadores de carga. O segundo resultado é um gráfico de excitação que evidencia os estados luminosos que estão acessíveis e também pode fornecer informações sobre alterações de geometria. A fonte de radiação luminosa é geralmente uma lâmpada de xenônio com emissão continua de 250 nm até o infravermelho.

3.6 MICROSCOPIA CONFOCAL DE FLUORESCÊNCIA DE VARREDURA A LASER (LSCM)

A microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser (LSCM, sigla para *Laser Scanning Confocal Microscopy*) permite que apenas a luminescência em foco seja detectada.

O objetivo é conseguir imagens com nitidez e resolução superiores à microscópios de fluorescência convencionais. A excitação é realizada através de *laser*, que é focado na amostra por uma lente objetiva localizada próxima a amostra. A luminescência da amostra retorna passando pela objetiva e é direcionada para o detector. A existência de um *pinhole* confocal entre a amostra e o monocromador de detecção faz com que somente os raios em foco sejam medidos. O processo simplificado de excitação com laser, luminescência resultante e eliminação de raios luminosos fora de foco podem ser visualizados na Figura 18A. Com isso é possível obter não somente imagens com alta resolução mas também imagens em diferentes planos focais da amostra (HIBBS, 2004).

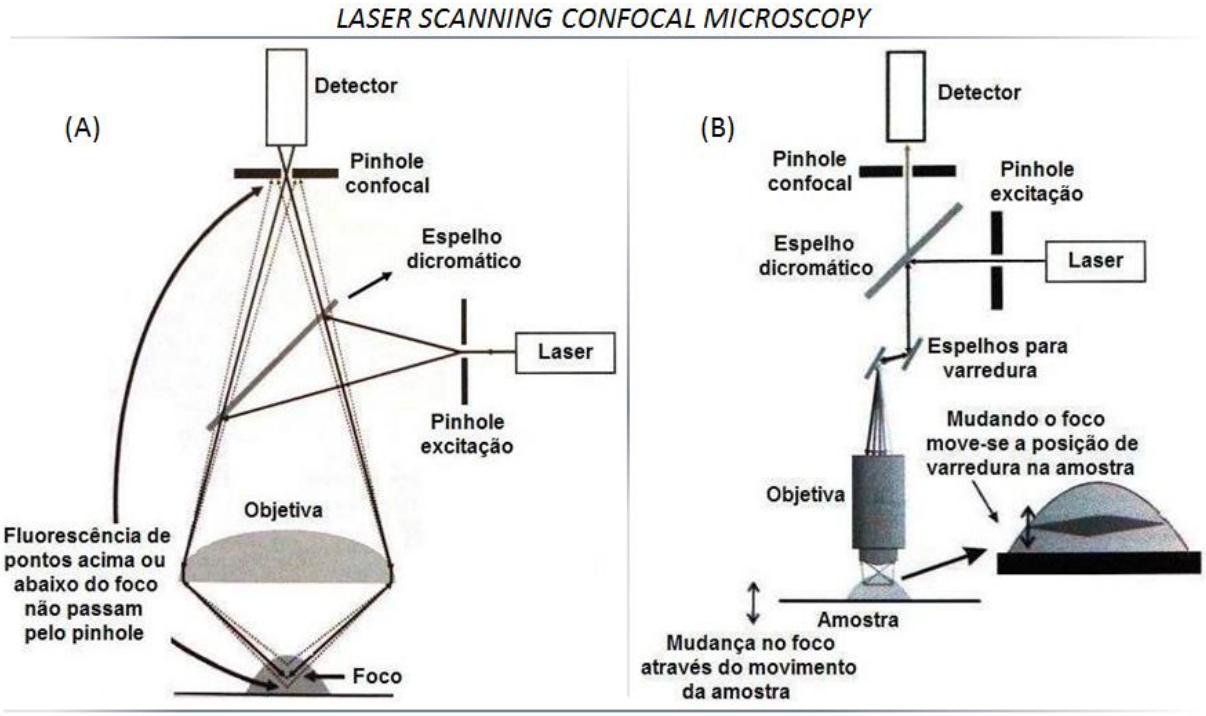


Figura 18: (A) Ilustração do bloqueio das fluorescências fora de foco realizada pelo *pinhole*, nesta figura os espelhos de varredura foram omitidos para facilitar a visualização da imagem. (B) Diagrama dos principais componentes ópticos da microscopia confocal de fluorescência de varredura a laser. Adaptado de (HIBBS, 2004)

Na Figura 18B é apresentado um diagrama esquemático com os principais componentes ópticos da microscopia confocal de luminescência de varredura a laser. O feixe do laser utilizado para a excitação passa inicialmente através de um *pinhole* de excitação e em seguida é direcionado para a amostra por meio de espelhos. Existe um conjunto de espelhos acoplados a rotores responsáveis pela mudança de direção em x e y do feixe, fazendo com

que toda a amostra seja varrida pelo laser. A luminescência resultante passa por um *pinhole* confocal que barra emissões fora do foco. Alterando a distância da amostra em relação a objetiva é possível obter vários planos focais da amostra.

O microscópio confocal utilizado foi o modelo LSM 780 da marca *Zeiss* para obter imagens dos filmes de PFO, PPV, Single Quantum Wells (SQW) e Multiple Quantum Wells (MQW) sobre quartzo. Com isso foi possível investigar a qualidade dos filmes ultrafinos quem constituem os poços quânticos poliméricos bem como as propriedades ópticas na interface PFO/PPV. Neste trabalho foi utilizado o laser de diodo operando em 405 nm no regime cw (potência de 6mW) e pulsado (repetição de 20 MHz) e lente objetiva de 63X com imersão em água. O software para aquisição e tratamento das imagens foi o *Zen 2010 Light Edition*.

A obtenção de imagens é feita através da superposição de várias imagens individuais obtidas através de um sistema de redes de difração acoplado próximo a um arranjo de 34 detectores (fotomultiplicadoras refrigeradas de InGaP). Os pontos que compõe cada imagem individual correspondem a um espectro dentro da região de 400 a 750 nm. A superposição gera uma única imagem com a qual é possível medir a fotoluminescência ao longo de toda a amostra.

Também é possível obter imagens a partir do sinal de decaimento da fluorescência em determinada área da amostra, neste caso, a técnica é denominada de FLIM (acrônimo de *Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy*). Com imagens FLIM é possível medir o tempo de decaimento por pixel da área da amostra sondada. Dois sensores de diodos de avalanche (canal 1 e canal 2) foram utilizados com resposta temporal em torno de 70 ns. O canal 1 mede o decaimento da emissão para comprimentos de ondas maiores que 490 nm e o canal 2 para comprimentos de ondas menores que 490 nm (VALENTE, 2012).

4 PROCESSOS ÓPTICOS EM MULTICAMADAS ULTRAFINAS

Multicamadas semicondutoras são importantes em muitas aplicações em eletrônica orgânica, como heterojunções para separação de cargas em células fotovoltaicas e as camadas de injeção de carga próximas aos eletrodos e a camada ativa emissora em diodos emissores de luz (OLED's). Técnicas de processamento de filmes finos podem fornecer camadas com menor quantidade de defeitos (armadilhas eletrônicas), proporcionando melhor qualidade óptica a diversas aplicações tecnológicas. Do ponto de vista de ciência básica, boas propriedades ópticas implicam em análises experimentais confiáveis que permitem investigar a natureza dos processos de excitação e relaxação energética do estado excitado (éxciton) em polímeros conjugados. Os processos utilizados para a obtenção de filmes poliméricos são decisivos para o sucesso de todas as análises ópticas que fazem parte desta pesquisa. Neste sentido, os resultados subsequentes apresentam a caracterização e descrição de filmes poliméricos ultrafinos e suas regiões de interface com outros materiais. Filmes ultrafinos no presente estudo são aqueles com espessura menor que o comprimento médio de migração do éxciton (< 10 nm). O domínio de técnicas que produzem filmes ultrafinos de qualidade foi de fundamental importância no presente trabalho. Como resultado, poços quânticos poliméricos simples ou múltiplos foram produzidos e caracterizados com sucesso pelo uso conjunto de diversas técnicas de produção de filmes, como será descrito abaixo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS ULTRAFINOS PREPARADOS POR SC-LBL

Dentre os diversos métodos existentes para a obtenção de filmes finos poliméricos, três deles destacam-se quanto a qualidade estrutural, são eles: Langmuir-Blodgett (LB), "Spin

Coating" ou "Spin Cast" (SC) e Layer-by-Layer" (LbL) (algumas vezes escrita como "Self Assembly" (SA)). Pesquisas desenvolvidas anteriormente no IFSC indicam que filmes finos de polímeros conjugados podem ser obtidos através da técnica LbL (BORGES, 2001; MARLETTA, 2001). Apesar destes resultados serem promissores, muitas propriedades indesejáveis surgem devido a correlação entre defeitos estruturais e morfológicos em filmes finos (BLOISE et al., 2005; COSSIELLO et al., 2005).

Por este motivo, a técnica LbL foi aprimorada ano-a-ano com o intuito de trazer melhorias aos dispositivos poliméricos estudados (BORGES, 2005a; FAVARIM, 2006). Recentemente um novo método de deposição foi empregado para fabricação de filmes poliméricos ultrafinos pela técnica "Layer-by-Layer" assistida por "Spin-Coating" ou SC-LbL (CHIARELLI et al., 2001; CHO et al., 2001). Para se distinguir efeitos de interface daqueles de volume, filmes poliméricos ultrafinos foram definidos como aqueles que têm espessura igual ou menor que o raio típico de migração do éxciton (10 nm). Filmes poliméricos encontram aplicação em estruturas quânticas de multicamadas, como poços quânticos simples e múltiplos (SHI et al., 2007b), super-redes (HONG et al., 1996b), espaçadores e camadas de transferência de energia e carga (BORGES, 2005; FAVARIM, 2006).

4.1.1 PREPARAÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE POLIFLUORENOS POR SPINCAST

Polifluorenos fazem parte de um grupo de polímeros conjugados emissores de luz bastante promissores devido a sua elevada eficiência quântica. Esse tipo de molécula, com alta absorção e emissão de fótons, permite que sejam estudadas características importantes dos processos ópticos de excitação, transferência de estado excitado, relaxação radiativa e não radiativa. Neste sentido o PFO utilizado neste trabalho foi obtido da *American Dye Source* (ADS), referência na fabricação e comercialização de polímeros luminescentes.

Através da técnica *spin-coating* seis filmes de PFO com diferentes espessuras foram depositados sobre substratos de quartzo. Os parâmetros de deposição foram mantidos constantes para todos os filmes: velocidade do spinner a 3000 rpm durante 60 s. A espessura foi controlada através da concentração da solução de PFO diluído em tolueno com concentrações que variaram no intervalo de 0,15 g/L a 5,00 g/L. A Figura 19 mostra o espectro de absorbância UV-Vis em função do comprimento de onda para diferentes concentrações da solução de PFO.

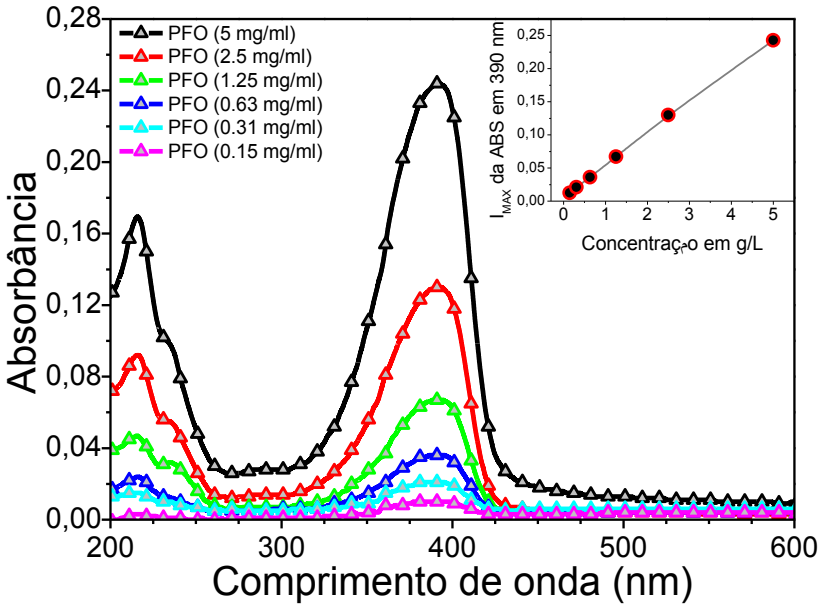


Figura 19: Espectro de absorção na região do visível para diferentes concentrações dos filmes de PFO obtidos por *spin-coating*. O encarte apresenta o monitoramento em 390 nm do padrão linear de crescimento da absorção em função da concentração da solução de PFO em tolueno. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

Observando os espectros da Figura 19, existe um comportamento crescente da absorbância com o aumento da concentração da solução polimérica. É importante observar que a forma de linha da absorbância varia substancialmente com o decréscimo da espessura dos filmes, principalmente no que se refere a intensidade. Estas modificações espectrais estão ligadas a quantidade do material adsorvida no substrato após o processo de fabricação. De acordo com a lei de Beer-Lambert, o aumento linear de 0.012 para 0.24 da absorbância (apresentado no encarte da Figura 19) com a concentração, indica que há uma variação considerável da espessura do material polimérico que é depositado sobre o quartzo. Se considerarmos o valor do coeficiente de absorção típico para polifluorenos de 10^5 cm^{-1} (ARIU et al., 2002; CAMPOY-QUILES et al., 2005), estas espessuras devem estar variando no intervalo entre 1,2 a 24 nm.

Pesquisas realizadas no IFSC por Gustavo T Valente (VALENTE, 2012) apresentam resultados a respeito das espessuras dos filmes preparados a partir das soluções em clorofórmio com concentrações de 5,00 g/L, 2,50 g/L e 1,25 g/L. As espessuras foram medidas utilizando a microscopia de força atômica (AFM), os valores obtidos são: (41 ± 3) nm, (17 ± 1) nm e $(5{,}9 \pm 0{,}7)$ nm, respectivamente. Medidas de espessuras para filmes de PFO produzidos a partir das soluções poliméricas mais baixas que 1,25 g/L encontram dificuldades inerentes à técnica AFM tornando-as inviáveis. Contudo, a extrapolação dos valores de espessuras encontrados para

altas concentrações indicam que os filmes produzidos a partir das soluções com as concentrações 0,63 g/L, 0,31 g/L e 0,15 g/L possuem espessuras menores que 5,9 nm (filme produzido com solução de 1,25 g/L).

Para a fabricação dos filmes nesse trabalho foi adotada a solução de 0,31 g/L de PFO em tolueno. A escolha está relacionada a dados presentes na literatura especializada, onde o comprimento de difusão médio do éxciton no PFO é de aproximadamente 5 nm. A não uniformidade e integridade (recobrimento incompleto, por exemplo) em filmes ultrafinos inviabilizaria qualquer análise devido a baixa qualidade óptica. Portanto, é imperativo obter informações sobre a qualidade dos filmes. A Figura 20a apresenta imagem espectral de fluorescência de microscopia confocal do filme de PFO.

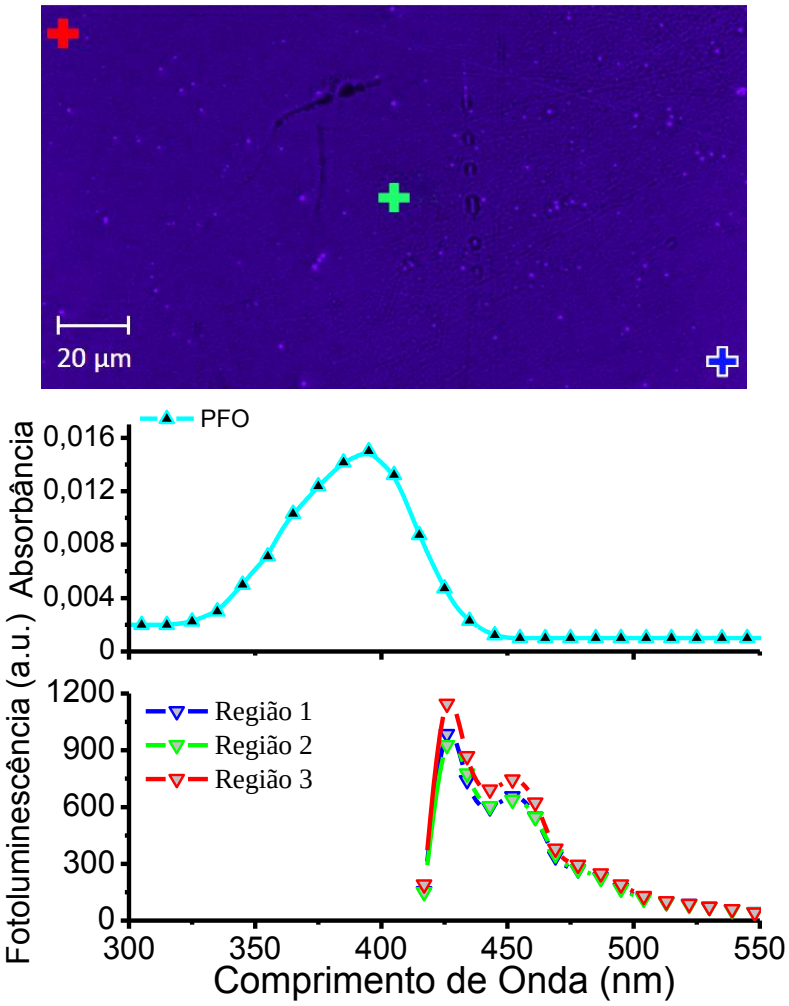


Figura 20: (a) Imagem de Microscopia Confocal no modo espectral do filme de PFO sobre o quartzo produzido a partir da solução diluída em tolueno de concentração 0,3 g/L. Espectros de absorbância (b) e de emissão (c) do mesmo filme. A emissão foi avaliada sobre três pontos ao longo da diagonal da imagem.

Cada pixel do total de 1024x512 pixels na Figura 20a corresponde a um espectro de fluorescência. Como o PFO emite preferencialmente na faixa azul do espectro a cor da imagem é real e representa a emissão da amostra. Essa imagem é uma representação de que o filme de PFO ultrafino, preparado a partir da solução mais diluída (0.3 g/L), recobre o substrato de quartzo sem apresentar falhas ou rompimento ao longo de toda a sua superfície.

A Figura 20b apresenta o espectro de absorbância do filme de PFO amorfo. O filme de PFO na concentração de 0,31 g/L absorve a radiação entre 325 nm e 450 nm. O pico de maior intensidade de absorção ocorre em 390 nm. Esta região espectral representa a faixa de estados conjugados, ou seja, resulta de transições entre os estados eletrônicos não localizados fundamental π (S_0) e estados excitados π^* (S_1). A Figura 20c destaca os espectros de PL para três regiões distintas do filme de PFO. As três regiões assinaladas apresentam praticamente as mesmas características espectrais de intensidade e forma de linha, confirmando que os filmes são homogêneos em toda a área examinada. Outro resultado importante é a cobertura total do substrato de quartzo pelo filme ultrafino de PFO. Neste sentido, defeitos como ilhas e fissuras não foram detectadas em imagens de maior resolução (1x1 μm, não mostrado) de microscopia confocal.

4.1.2 Preparação de Bicamadas PTHT / DBS por LbL

O polieletrólito catiônico PTHT (positivo) é o polímero precursor do PPV solúvel em água. A automontagem do PTHT é feita em nossos laboratórios com o sal sulfonado aniônico de cadeia pequena, o DBS (negativo), preparado em solução aquosa. Monocamadas de PTHT e DBS sobre quartzo, e quartzo coberto com filme de PFO ultrafino (preparado a partir de solução 0,3 g/L), foram depositadas através do método SC-LbL como descrito no Capítulo 3. A obtenção dos filmes foi realizada inicialmente com a deposição de duas manocamadas, uma de PTHT e outra de DBS, constituindo assim uma bicamada. O processo de adsorção a cada bicamada foi então acompanhado por espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis). A Figura 21 apresenta a variação de intensidade da absorção frente ao acréscimo do número de bicamadas adsorvidas de PTHT/DBS. Em detalhe pode ser visto uma comparação entre o crescimento das bicamadas sobre quartzo (quadrados pretos) e sobre uma fina camada de PFO anteriormente depositada também sobre quartzo (círculos vermelhos).

O pico de absorbância em 200 nm, utilizado para monitoramento do crescimento, é bem conhecido na literatura e está relacionado a transições eletrônicas em grupos sulfônicos com

alguma contribuição de anéis benzênicos presentes tanto no PTHT como no DBS (OBRZUT; KARASZ, 1987). O caráter linear das curvas apresentadas no encarte demonstra que a quantidade de material adsorvido é constante para cada bicamada PTHT/DBS acrescentada. Importante frisar que a variação linear do crescimento em massa é mantida mesmo para o quartzo com uma fina camada de PFO. Este fato foi levado em consideração em diversos pontos deste trabalho

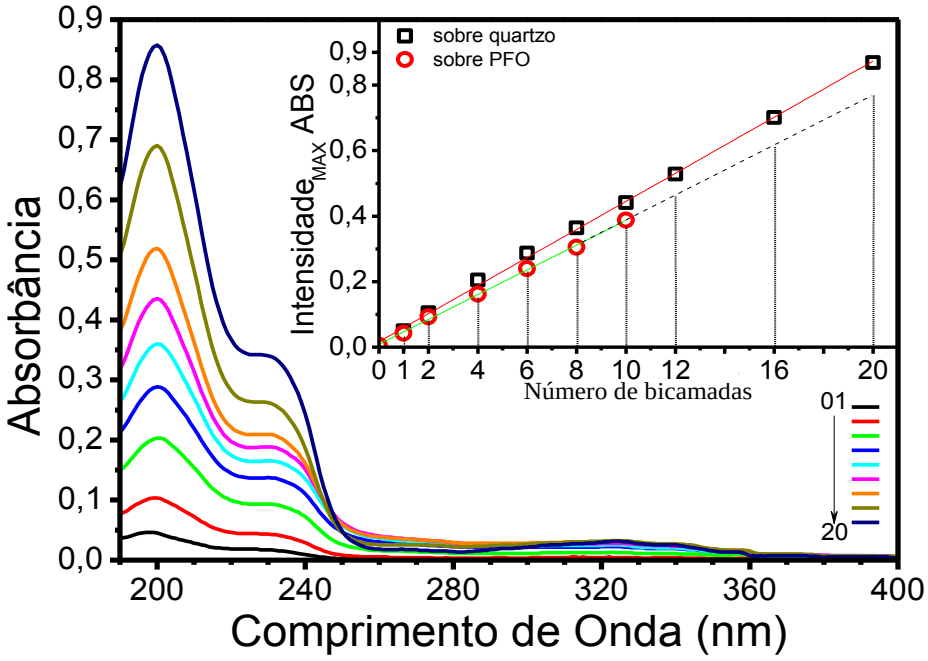


Figura 21: Espectros de absorção óptica em função do número de bicamadas de PTHT/DBS. O encarte apresenta a intensidade de absorção em 200 nm tanto para o crescimento sobre quartzo (quadrados pretos) como para quartzo com PFO (círculos vermelhos).

Isso demonstra que o método SA-LbL pode ser utilizado para confecção de filmes homogêneos em razão da taxa média de adsorção ser constante. Outro fator relevante a esse método é a possibilidade de deposição alternada de materiais distintos, ou seja, que filmes distintos podem ser automontados a partir de soluções que possuem solubilidade transversal entre materiais a serem depositados. Na Tabela 3 podem ser comparados três métodos utilizados para obtenção de filmes multicamadas realizados no IFSC na última década.

Tabela 3: Comparação entre métodos para obtenção de filmes multicamadas através de três métodos aplicados em trabalhos desenvolvidos no IFSC.

Método de Obtenção de Filmes Multicamadas	Número de Camadas	Taxa de Crescimento por Bicamada	Absorbância
LbL (MARLETTA, 2001)	20	0,07	0,21
LbL sem lavagem em água (BORGES, 2001)	20	0,02	0,52
SA-LbL (atual)	20	0,04	0,85

4.1.3 OBTENÇÃO DE FILMES ULTRAFINOS DE PPV

Os filmes de PPV utilizados neste trabalho foram obtidos da conversão à baixa temperatura dos filmes de PTHT/DBS. Trabalhos anteriores realizados no IFSC mostram que filmes de PPV podem ser convertidos a baixas temperaturas com alto grau de conjugação através da troca adequada do contra-íon do polímero precursor, independente da técnica de processamento dos filmes (BORGES, 2001; FAVARIM, 2006; MARLETTA, 2001). Segmentos de PTHT, onde ocorre incorporação do DBS, apresentam taxa de conversão em PPV a baixas temperaturas (~100 ^{o}C). Nestas condições, o processo de conversão resulta em filmes com boas propriedades ópticas.

Após o processo de conversão do filme de PTHT/DBS obtemos um filme de coloração amarelada com pico de absorção em torno de 450 nm, devido a transições ópticas entre estados π-π^* do PPV conjugado. Para um filme originado de duas bicamadas de PTHT/DBS (~6 nm) a coloração passa de transparente para uma coloração verde-amarelada. A Figura 22a mostra a imagem espectral do PPV obtida por microscopia confocal após o processo de conversão. É importante notar que o substrato é totalmente recoberto pelo PPV na área sondada. A área de 1024x512 pixels apresentada na imagem sobre a superfície do substrato foi escolhida de modo a apresentar regiões de contraste (variação na espessura, por exemplo). O espectro de absorbância na região da banda conjugada do PPV com máximo em 450 nm, obtido através de duas bicamadas de PTHT/DBS, pode ser visto na Figura 22b.

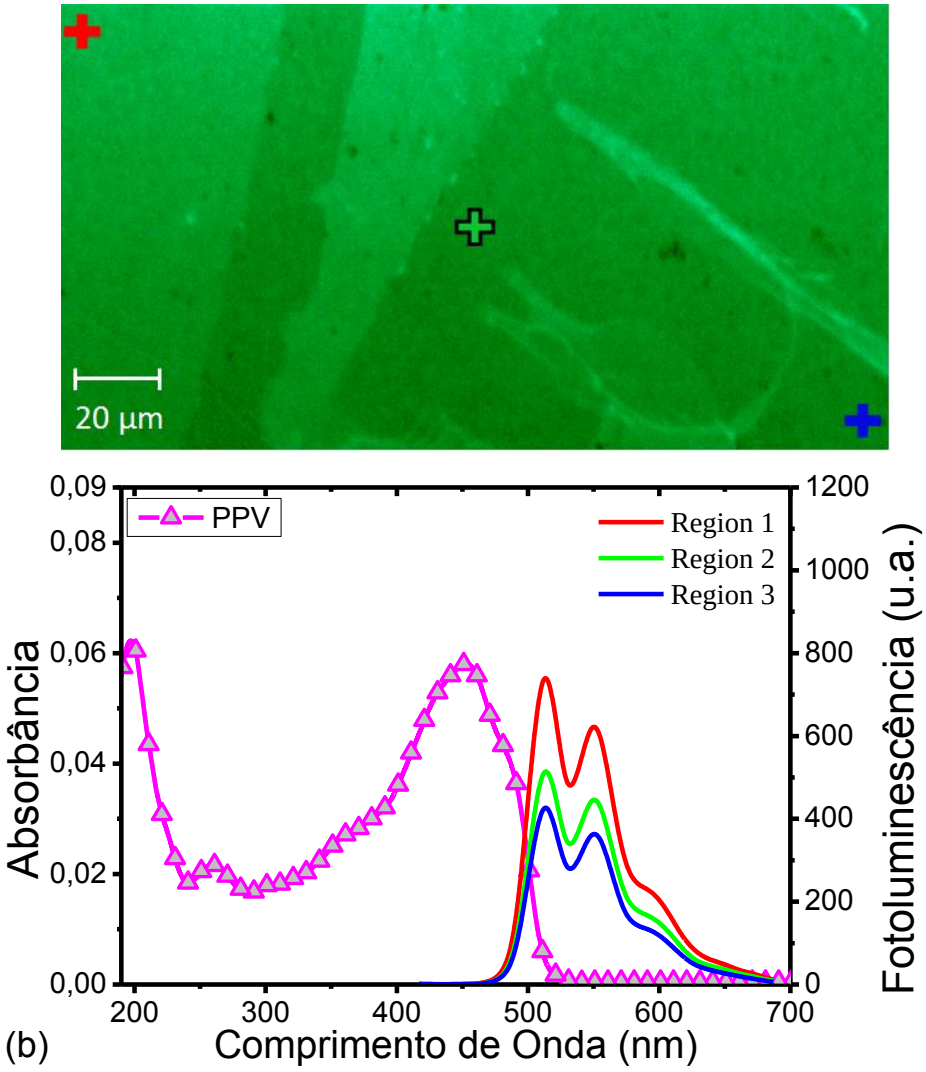


Figura 22: (a) Imagem espectral do PPV sobre quatzo convertido em baixa temperatura. (b) Espectros de absorção e de emissão para um filme de duas bicamadas de PTHT/DBS após processo de conversão a 110℃ por 15 minutos no vácuo.

A Figura 22b apresenta ainda espectros de emissão do PPV em três regiões distintas, representadas por cruzes na Figura 22a. O espectro revela uma primeira linha resolvida em 530 nm que corresponde à transição de zero-fônon. O espectro ainda apresenta estruturas vibracionais por volta de 560 nm e 600 nm devido ao acoplamento elétron-fônon. A intensidade da PL sofre pequena variação para duas regiões (marcadores azul e verde) mostrando que a distribuição de material na área analisada é praticamente constante. A terceira região, marcador vermelho, difere dos demais devido a quantidade de material aderido no local analisado. Além disso, a forma de linha permanece constante demonstrando a qualidade óptica do filme.

4.1.4 Espaçadores PDAC / PSS

Processos relacionados a transferência de energia estudados neste trabalho ocorrem em regiões próximas as interfaces entre diferentes polímeros. Surge então a necessidade de variar a distância entre diferentes camadas poliméricas doadoras e aceitadoras para o mapeamento de regiões susceptíveis a transferência de energia. Materiais que desempenham esta função podem ser chamados de espaçadores. Neste sentido, os polieletrólitos PDAC e PSS foram utilizados como camadas espaçadoras. Em trabalho anterior realizado por Higor Favarim (FAVARIM, 2006) o crescimento de bicamadas PDAC/PSS foi monitorado por absorção UV-Vis, apresentando um crescimento linear (encarte da Figura 23) em função do número de bicamadas adsorvidas.

Monocamadas de PDAC e PSS sobre quartzo foram depositadas através do método SA-LbL como descrito no Capítulo 3. A Figura 23 acompanha o crescimento de quatro bicamadas através da absorção UV-Vis. O encarte corrobora os resultados encontrados por Favarim, ao menos no limite de camadas utilizadas neste trabalho. Outro fator importante é a inatividade óptica da camada espaçadora para a faixa de 300 a 700 nm, o que deixa claro que estas camadas podem ser utilizadas como espaçadores em sistemas constituídos por PFO e PPV.

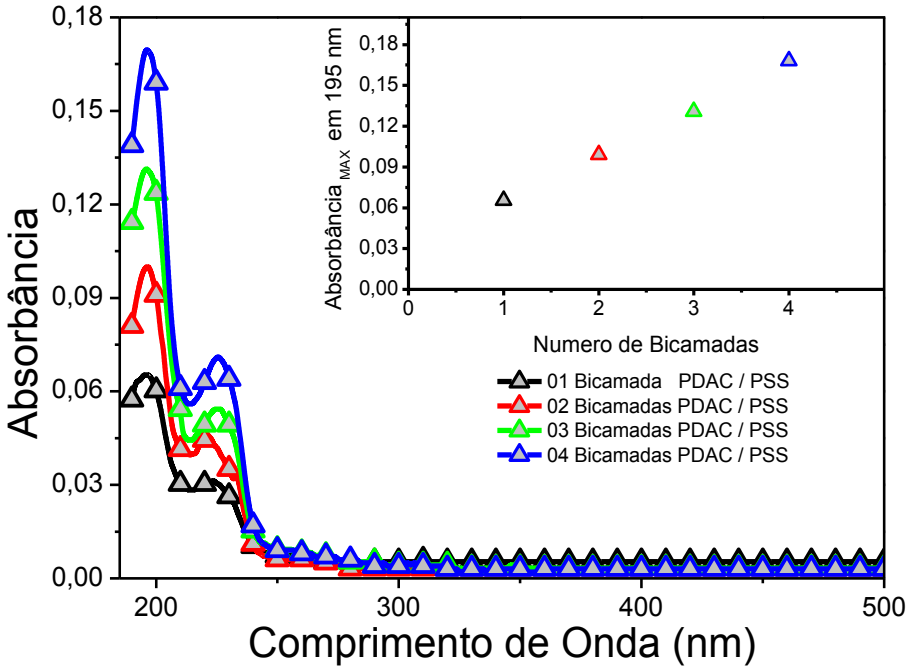


Figura 23: Espectro de absorbância para quatro bicamadas de PDAC/PSS em função do comprimento de onda via SA-LbL.

4.2 PROPRIEDADES DE MULTICAMADAS ULTRAFINAS OBTIDAS POR SC-LBL

Ao longo dos anos diversos arranjos poliméricos vêm sendo empregados no estudo de transferência de energia e de carga. Dentre eles podemos destacar estruturas multicamadas, onde coexistem camadas doadoras e aceitadoras de energia. Ainda existem outros métodos que possibilitam o estudo de transferência de energia, tal como: blendas em que moléculas doadoras e aceitadoras são combinadas em uma mesma camada (LEMMER et al., 1996). Outro método também eficiente consiste em incorporar cadeias supressoras de energia na própria cadeia do polímero emissor (HARBRON; VICENTE; HOYT, 2004), ou então, no caso do PPV, estudar tais processos através da quebra de conjugação uma vez que decaimentos radiativos no PPV ocorrem preferencialmente em cadeias com alto grau de conjugação (ANNI et al., 2004). Neste sentido, foram preparados filmes multicamadas através da técnica SA-LbL que permitem estudar o comportamento processos de transferência de carga e de energia entre uma camada e outra.

4.2.1 DEPLEÇÃO DOS ELÉTRONS II EM CAMADAS ULTRAFINAS POLIMÉRICAS

Nesta seção demonstraremos que elétrons π podem ser transferidos para um polímero carregado, como um polieletrólito positivo. Esta transferência de carga é reversível e afeta as propriedades ópticas e elétricas na interface polímero semicondutor e polieletrólito, que pode ser usada em dispositivos não convencionais, como descreveremos abaixo.

A partir dos procedimentos descritos no Capítulo 3 foram obtidos filmes multicamadas a partir da deposição consecutiva dos seguintes materiais por SA-LbL sobre substrato de quartzo: uma camada de PFO (0,31 g/L), uma camada de PTHT (0,5 g/L) e uma camada de DBS(0,5 g/L) todos a 3000 rpm por 60s. O PTHT é um polieletrólito positivo e o DBS uma molécula com carga total negativa. A Figura 24 apresenta a absorbância associada ao acréscimo consecutivo de cada camada.

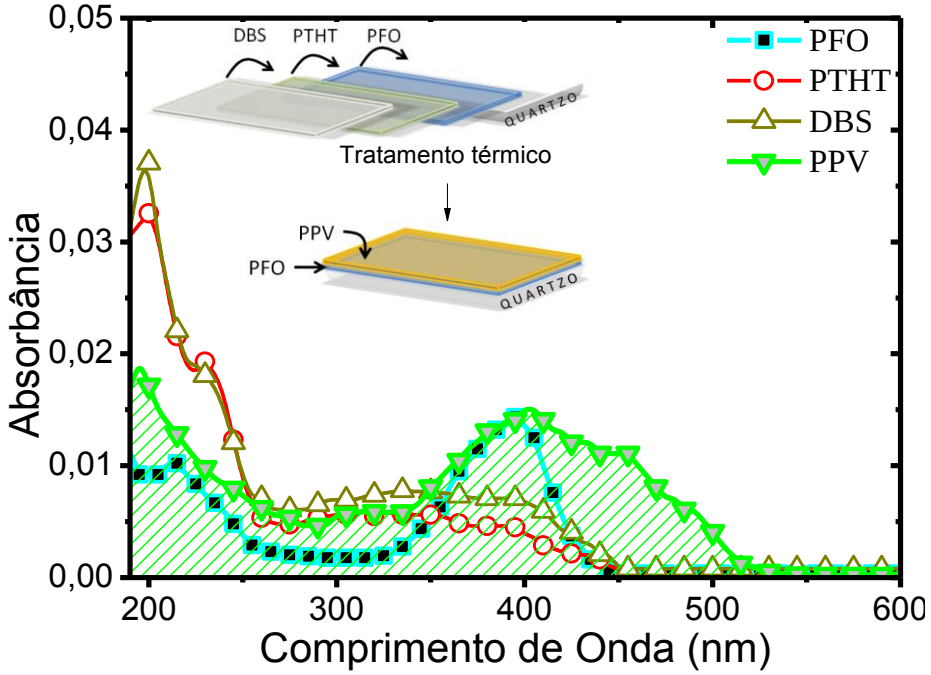


Figura 24: Absorbância para um filme multicamada constituído de uma camada de PPV, uma camada de PTHT e uma camada de DBS. Em verde a absorbância do PPV após o processo de conversão térmica.

O filme de PFO sobre o substrato de quartzo apresenta espessura aproximada de 3 nm. A camada de PFO estudada exibe absorbância bem definida com máximo em 390 nm (espectro em azul) associado à banda π-conjugada, embora o PFO apresente estados acessíveis entre 190 e 450 nm. Esta banda conjugada praticamente desaparece com a deposição de uma camada de PTHT (espectro em vermelho) sobre a camada ultrafina de PFO. A presença da camada de PTHT sobre o PFO pode ser vista pelo aumento da absorbância na região de 190 a 250 nm. O PTHT também absorve na região da banda conjugada do PFO entre 350 e 420 nm (veja Figura 21). A banda do PFO é parcialmente restaurada pela introdução da camada de DBS sobre o PTHT (espectro em marron). Porém, a banda do PFO é restaurada com a conversão do PTHT em PPV, que é um polímero conjugado neutro (espectro em verde). A Figura 22 mostra que o PPV possui uma banda conjugada entre 420 e 500 nm. Portanto, o espectro em verde é a superposição da absorbância da camada de PFO e da camada de PPV.

A Figura 24 exemplifica o fenômeno de supressão da absorção do PFO com o acréscimo de uma camada de polieletrólito positivo PTHT. No primeiro momento pode ser cogitado que a camada de PFO foi removida durante o processo de fabricação da amostra, no entanto, essa consideração não procede. A diminuição de intensidade da absorção é

relacionada com a depleção dos elétrons π da camada de PFO através da transferência destes para a camada de PTHT que contém íons S^+ que proporciona um caráter positivo para a molécula de PTHT. Podemos estimar pela variação da intensidade da absorbância que pelo menos 70% dos elétrons π da camada de PFO foi transferida para o PTHT. Além disso, a densidade de carga superficial σ_s (cm^{-2}) transferida para a monocamada de PTHT pode ser estimada a partir do peso molecular PM do PFO (~80.000 g/mol), de sua densidade ρ (~1 g/cm^{-3}). Assim, a densidade volumétrica ρ_V de elétrons π (6 elétrons por monômero) é da ordem de $9x10^{21}$ elétrons/cm^{-3}. A densidade de carga superficial transferida do PFO para a monocamada de PTHT é $\sigma_s=d\rho_V$, onde d é a espessura da camada de depleção. Assumindo que d=3 nm é a espessura do filme de PFO (preparado a partir da solução de 0,3 g/L), então σ_s~$3x10^{15}$ elétrons.

Quando uma monocamada de DBS é depositada sobre o PTHT ocorre redistribuição das cargas no PTHT pela incorporação contra-íon de cadeia longa dodecilbenzeno sulfônico (DBS) no grupo sulfônico de saída (tiofeno) da molécula de PTHT. A substituição muda novamente a distribuição eletrônica no PFO, agora sob influência da bicamada PTHT / DBS, o que pode ser visto pelo aumento da absorbância da banda conjugada em torno de 390 nm (espectro em marron). Isso porque o DBS não apresenta absorção óptica na região espectral entre 250 e 400 nm. A nova configuração proporciona o retorno de elétrons para o PFO. Este fato reflete na pequena recuperação da intensidade do espectro de absorbância correspondente à adição do DBS apresentado na Figura 24.

A adição da camada de DBS resultou em um co-polímero formado por segmentos contendo PTHT substituído por DBS e PTHT com o contra-íon Cl. Quando aquecemos amostra a 150 ^oC, convertemos o polímero precursor PTHT complexado com o DBS em PPV através da eliminação do grupo de saída sulfônico (MARLETTA, 2001). Com a conversão a absorção, Figura 24 (espectro com triângulos verdes), é composta tanto por estados do PFO como por estados acessíveis do PPV. A identificação do espectro do PFO sobreposto ao espectro do PPV demonstra que o filme de PFO não foi removido durante o processo de fabricação da amostra.

Filmes de PPV absorvem na região do UV-Vis (~190 a 520 nm) como visto na Figura 22. O espectro de absorção apresenta basicamente as mesmas estruturas e são caracterizado por duas regiões espectrais distintas. Abaixo de 275 nm encontram-se transições intramoleculares entre estados π-π* localizados relativos a anéis aromáticos e sulfônico-arilenos. A outra região espectral, acima de 275 nm, é composta por uma banda larga não

resolvida entre 275 e 520 nm, que corresponde a transições entre estados não localizados π-π* de PPV de diferentes tamanhos de conjugação (BORGES, 2001).

4.2.2 Supressão da Absorção em Interfaces PFO / Polieletrólitos por Transferência de Carga

Nesta seção são apresentados os resultados da investigação do processo de transferência de carga na interface Polieletrólito / PFO e a consequente supressão da absorbância por meio da deposição de monocamadas de diferentes polieletrólitos. O comportamento da absorbância do PFO após a adição de camadas de polieletrólitos foi estudado a partir de quarto filmes com diferentes configurações. Heteroestruturas foram produzidas pela técnica SA-LbL e apresentam em comum o PFO como camada ativa de aproximadamente 3 nm depositada sobre substrato de quartzo a partir de solução de tolueno com concentração de 0.3 g/L. A sequência para a obtenção dos filmes é apresentada na Tabela 4. Para os filmes "A" e "C" utilizamos polieletrólitos positivos como primeira camada sobre o PFO. Por outro lado, nos filmes "B" e "D" o PFO encontra-se sobre influência de polieletrólitos negativos.

Tabela 4: Quatro diferentes tipos de polieletrólitos utilizados no estudo da supressão da absorção do PFO.

	A	B	C	D
Polímero Luminescente	PFO	PFO	PFO	PFO
Polieletrólito I	PTHT (+)	DBS (-)	PDAC (+)	PSS (-)
Polieletrólito II	DBS (-)	PTHT (+)	PSS (-)	PDAC (+)

A Figura 25 mostra os espectros de absorbância para as estruturas (A), (B), (C) e (D). A banda conjugada entre 340 e 425 nm apresenta a mesma estrutura larga e não estruturada para os quatro filmes. Vale lembrar que a amostra descrita na Figura 24 apresenta as mesmas características do filme (A), podendo ser utilizada como guia para a descrição do comportamento da absorção nas estruturas (B), (C) e (D).

Comparando os espectros das estruturas em termos de polieletrólitos positivos e negativos, por exemplo: (A)/(C) e (B)/(D), fica nítido a diferença que existe na supressão da

absorbância. O acréscimo dos polieletrólitos negativos DBS ou PSS sobre a camada de PFO influencia pouco na intensidade da absorbância. Isso significa que a redistribuição de elétrons π na interface PFO / DBS é PFO / PSS é pouco alterada. A presença da camada de polieletrólito sobre o PFO pode ser vista no aumento da absorbância na região espectral entre 190 e 250 nm. Por outro lado, o acréscimo da segunda camada de polieletrólito positivo de PTHT em (B) e PDAC na amostra (D) implica na redução drástica da absorbância. As alterações na absorbância seguem o mesmo padrão quando o primeiro polieletrólito positivo é adicionado sobre o PFO. Já o acréscimo de DBS e PSS sobre a camada positiva, respectivamente em (A) e (C), causam uma pequena variação na absorbância.

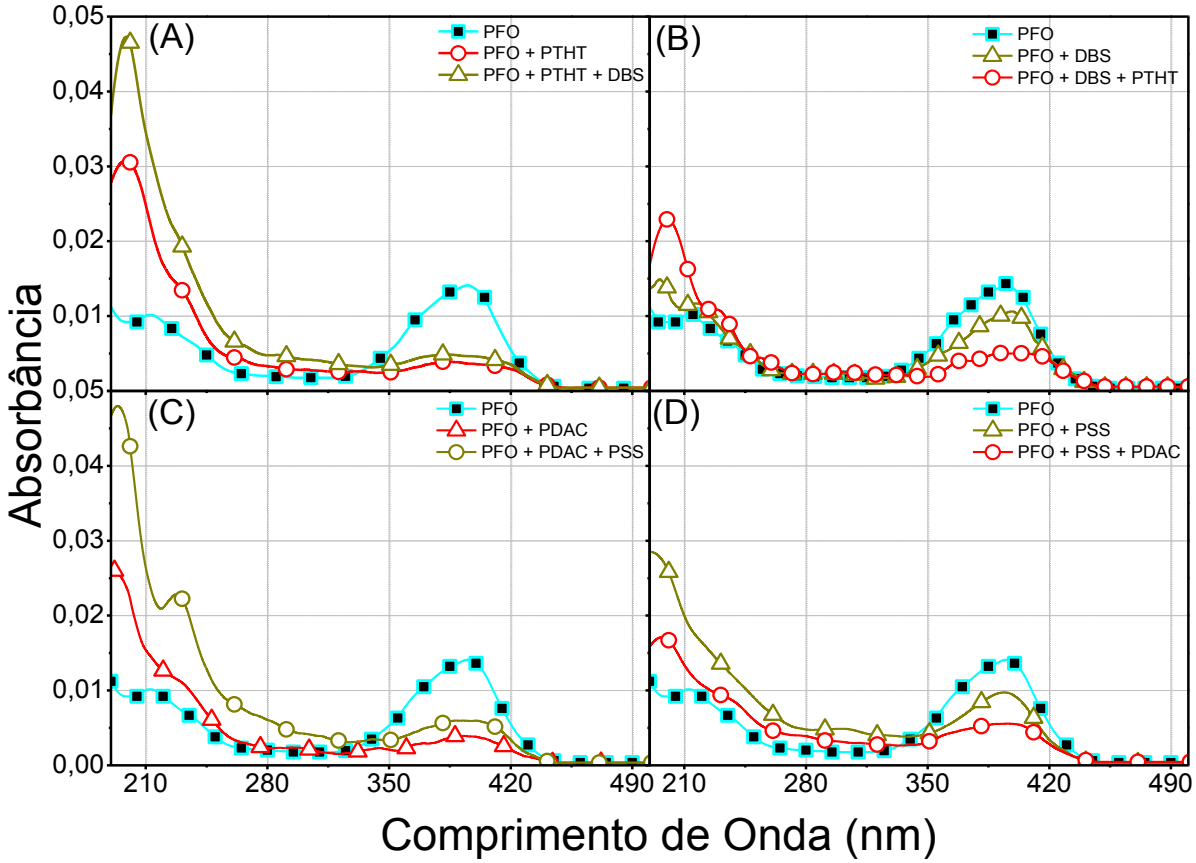


Figura 25: Espectro de absorção do filme ultrafino de PFO para quatro estruturas diferentes. (A) PFO/PTHT / DBS, (B) (A) PFO/DBS/PTHT , (C) (A) PFO/PDAC/PSS, (D) PFO/PSS/PDAC.

Estes resultados mostram claramente que a deposição sucessiva de camadas de polieletrólitos opostos não causa a neutralidade de carga em cada camada, ou seja, que a transferência de carga do PFO para a camada de polieletrólito positiva é ainda efetiva mesmo

com a presença de uma camada negativa entre elas. No caso da deposição da primeira camada positiva sobre o PFO, a intensidade da absorbância cai de aproximadamente 62%. Já com a presença de uma camada intermediária negativa, a absorbância altera de aproximadamente 52%.

A não neutralidade das cargas das camadas LbL poderia ser explicada pela diferença em massa destas camadas. Todas as quatro estruturas apresentadas na Figura 25 estão sobre influência de cargas elétricas que advém do caráter iônico dos polieletrólitos. É sabido que a massa que realmente adere sobre o substrato não é rigorosamente a mesma durante a deposição alternada de camadas positivas e negativas (ZAN et al., 2012). Quantidades de massa diferentes provavelmente causam um excesso de carga ou mesmo uma densidade de carga que modifica regiões próximas, como no caso o PFO. De fato, a distribuição de carga por área em multicamadas de polieletrólitos, ∑, é definida

$$\Sigma = \sum_{i_{impar}}^{N} \frac{\Delta m^i}{M_+} - \sum_{i_{par}}^{N} \frac{\Delta m^i}{M_-}$$

onde M_+ e M_- representam o peso molecular das unidades repetitivas positivas (PTHT e PDAC) e negativas (DBS e PSS) respectivamente. O termo Δm^i relaciona a massa aderida por camada (ZAN et al., 2012). Para o caso das estruturas apresentadas na Figura 25, a distribuição de carga por área, ∑, em uma única bicamada teria a forma

$$\Sigma = \frac{m_{PTHT}}{M_+} - \frac{m_{PSS}}{M_-}$$

Para se ter uma densidade de carga superficial efetiva positiva por bicamada que justifique a transferência de carga entre o PFO é necessário que o primeiro termo positivo seja maior que o segundo termo negativo na expressão acima para os dois polieletrólitos PTHT e PDAC. Para apenas uma bicamada de DBS/PTHT ou PSS/PDAC, a densidade de carga positiva resultante seria alta, visto que a variação da absorbância é praticamente a mesma que para uma única camada positiva. De acordo com a expressão acima, existe uma diferença de massa depositada dada pela maior quantidade de polieletrólito positivo. No entanto, nossos experimentos indicam que a transferência de elétrons π entre camadas se deve muito mais à diferença de eletroafinidade entre elas do que pela carga efetiva entre os polieletrólitos gerada pela diferença de massa. A deposição da camada de polieletrólito negativo sobre a já

depositada camada de polieletrólito positivo pouco afeta a transferência de carga, apesar de que se espera uma neutralidade de carga entre camadas.

Interfaces do tipo PFO / Polieletrólito também foram estudadas através de medidas de luminescência apresentadas na Figura 26. Esta figura apresenta os espectros característicos de excitação e emissão do PFO para a amostra da Figura 25. Estes espectros de luminescência (PL) medidos à temperatura ambiente apresentam estruturas vibracionais com três picos bem resolvidos (quadrados azuis). O pico mais intenso em 430 nm é atribuído à transição puramente eletrônica (ou de fônon zero) entre o estado excitado S_1^* de mais baixa energia e o estado fundamental S_0 (0-0), enquanto que os outros dois picos em 438 nm e em 455 nm correspondem a transições do mesmo estado excitado para níveis vibracionais envolvendo a energia de um fônon (0-1) e de dois fônons (0-2) (VALENTE, 2012).

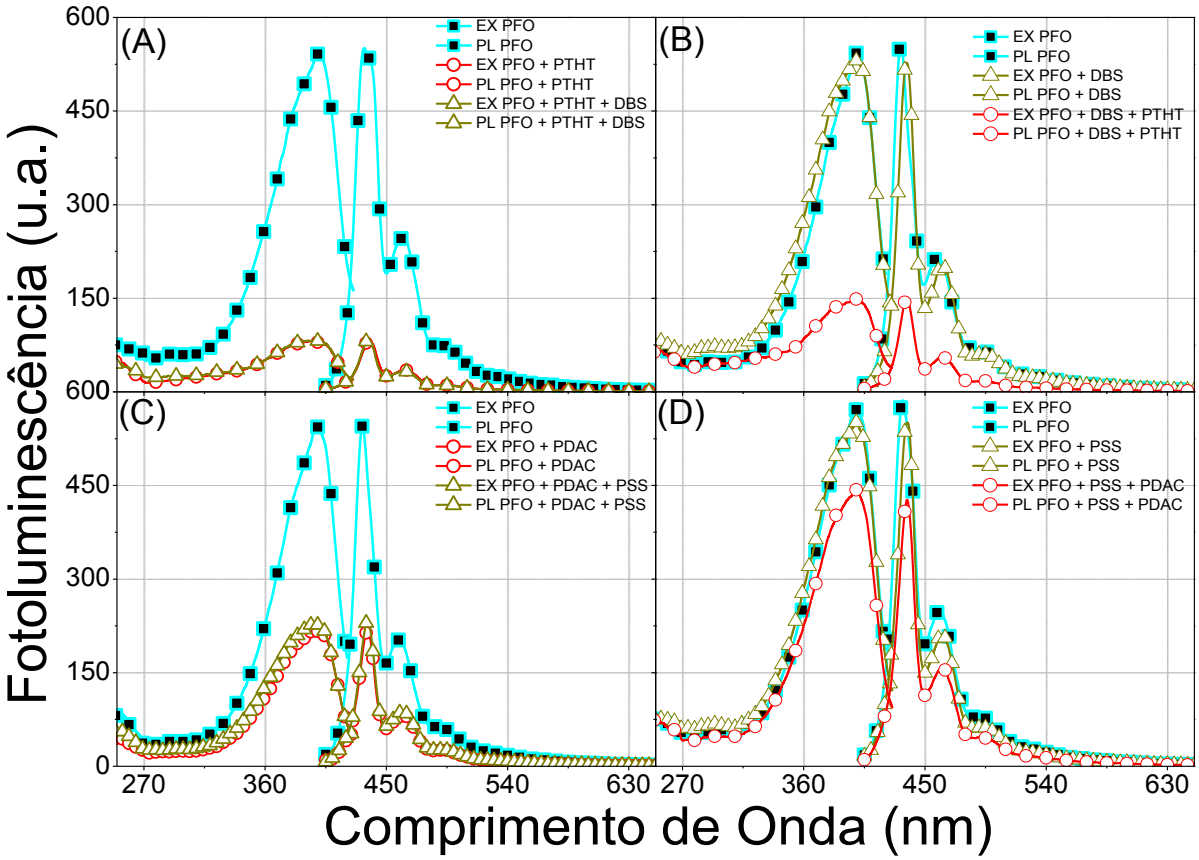


Figura 26: Espectro de emissão do filme ultrafino contendo PFO para quatro estruturas diferentes. (A) PFO / PTHT / DBS, (B) (A) PFO / DBS / PTHT , (C) (A) PFO / PDAC / PSS, (D) PFO / PSS / PDAC.

Quando comparamos os espectros dos filmes (A) e (C) ocorre forte decréscimo na intensidade da PL quando uma monocamada dos polieletrólitos positivos PTHT e PDAC é

depositada sobre o PFO, respectivamente. A queda da luminescência do PFO é mais efetiva para o PTHT (81%) do que para o PDAC (57%). A introdução da segunda camada negativa de DBS e PSS sobre a camada de PTHT e PDAC pouco altera a luminescência. Este resultado é consistente com a queda na absorbância do PFO para os mesmos filmes. Para os filmes (B) e (D) que sofrem influência dos polieletrólitos negativos DBS e PSS como primeira camada depositada, respectivamente, quase não foi observado variação de intensidade da PL, o que segue a tendência de pouca variação da absorbância para esse caso. É importante observar que a emissão sofre um pequeno deslocamento para regiões de baixa energia, apesar de que em nenhum dos casos a forma de linha sofre alteração apreciável. Este fato é importante e permite afirmar que todos os estados energeticamente acessíveis, eletrônicos e vibracionais, do PFO permanecem ativos. Com o acréscimo da segunda camada de polieletrólito positivo a intensidade na PL do PFO cai de forma mais efetiva para o PTHT (77%) do que para o PDAC (42%). A presença da emissão no PFO para os dois casos indica, primeiramente, que a depleção dos elétrons π nessa camada não foi completa. Em segundo lugar, a menor queda da luminescência para o PDAC pode estar associada a menor eletroafinidade deste material em relação ao PTHT. A Figura 27(a) ilustra o processo de transferência de carga que ocorre para os elétrons π do PFO para a camada de polieletrólito.

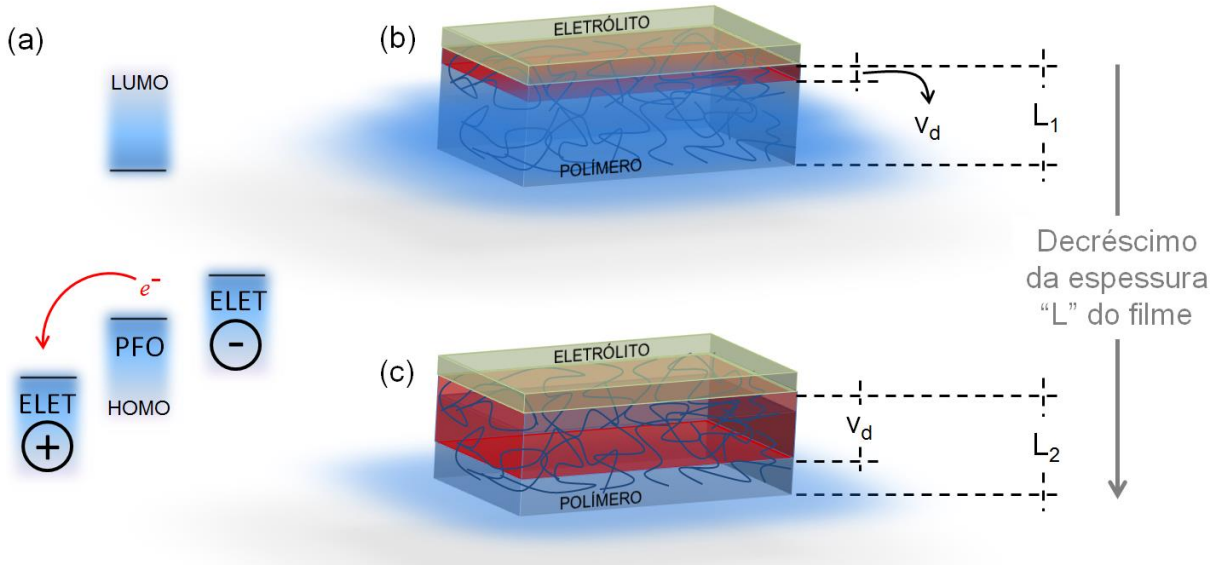


Figura 27: **(a)** Esquema da configuração energética do PFO e dos polieletrólitos, positivo e negativo. Formação da camada de depleção (em vermelho) para um filme **(b)** PFO mais espesso e **(c)** PFO menos espesso.

A transferência de carga é efetiva para o polieletrólito mais eletropositivo. Esta transferência de carga acontece até que o campo elétrico formado na interface seja

suficientemente forte para impedir a migração de elétrons. No equilíbrio, há a formação de uma zona de depleção v_d (Figura 27b e Figura 27c) de elétrons π na camada de PFO e que não contribui para a absorção óptica responsável pela existência da banda conjugada com máximo em 390 nm. Nossos dados indicam que a espessura da zona de depleção é da ordem de 2-3 nm. Portanto, para se observar por medidas ópticas processos de transferência de elétrons π abaixo do nível LUMO é preciso preparar filmes dessa espessura.

4.3 TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM MULTICAMADAS ULTRAFINAS OBTIDAS POR SC-LBL

Nas seções anteriores foram considerados efeitos de transferência de carga entre uma camada neutra de PFO e camadas de polieletrólitos contendo uma carga efetiva. Na presente seção, serão tratadas apenas camadas neutras, condição para que efeitos de transferência de carga não estejam presentes. É o caso do PPV que não apresenta carga elétrica excedente após o processo de conversão térmica de seu percursor, o polieletrólito positivo PTHT. Após a conversão térmica, o PPV apresenta uma banda de absorbância larga centrada em 450 nm e que se estende de 400 nm a 500 nm (espectro em laranja na Figura 28) que tem sua origem em transições ópticas entre estados conjugados π e π^*.

O detalhe da Figura 28 mostra de forma esquemática o diagrama energético do PFO e PPV (BORGES, 2005a; VALENTE, 2012). É interessante notar que a posição energética dos níveis HOMO e LUMO se encontra entre os estados HOMO-LUMO do PFO. Isto indica que o PPV é menos eletropositivo e que agora não existe a possibilidade de transferência dos elétrons π do PFO para o PPV (não existem estados livres de carga no PPV para que elétrons π do PFO possam ocupar). No entanto, estados vibracionais do PPV podem acoplar com estados do PFO conforme esquematizado na Figura 28. Este acoplamento permite que elétrons e buracos excitados opticamente sejam transferidos (transferência de energia de Forster) do PFO para o PPV. Nesse caso, éxcitons excitados no PFO migram até a interface PFO/PPV e transferem para o PPV por acoplamento dipolar (Forster). Esta possibilidade será demonstrada nessa seção.

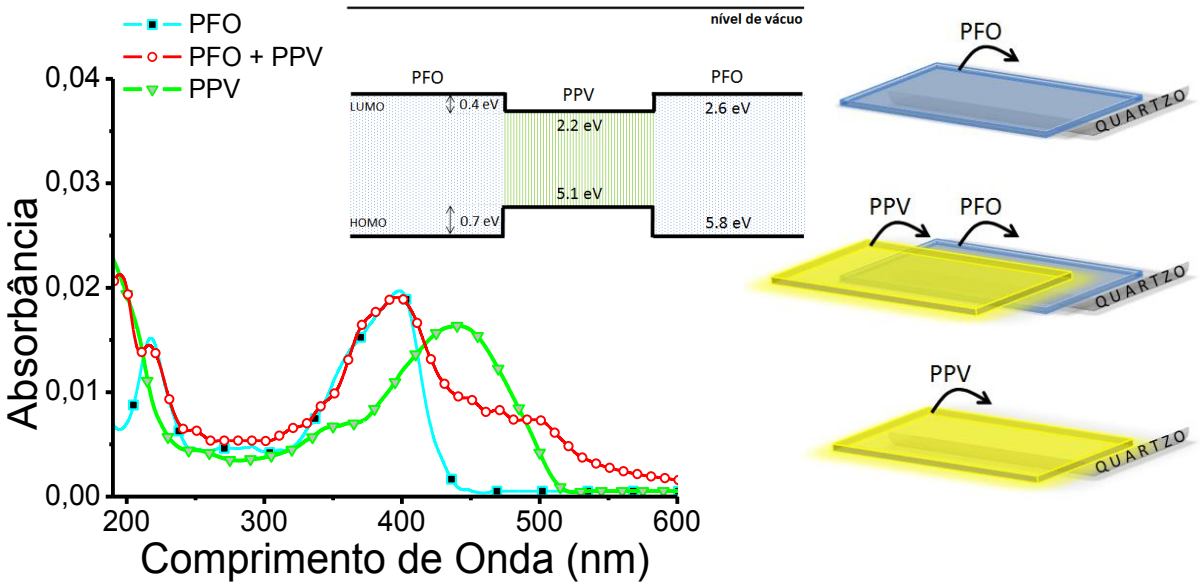


Figura 28: Espectro de absorbância no UV-Vis para uma camada de 3 nm de PFO (em azul), uma camada de PPV (em amarelo) e de PFO/PPV (em vermelho). O encarte apresenta detalhes da da configuração de camadas e o esquema diagrama energético do PFO e PPV em torno dos estados HOMO e LUMO.

Além da absorbância do PPV, a Figura 28 também compara espectros de absorbância de uma camada de 3 nm de PFO (espectro em azul) e da mesma camada de PFO contendo uma camada de PPV depositada sobre sua superfície por SC-LbL (espectro em vermelho). Pode-se ver que este último espectro contém as bandas do PFO posicionada em 390 nm e a banda do PPV de mais baixa intensidade e deslocada para o vermelho em relação ao PFO. Além disso, a superposição destes dois espectros para essa amostra mostra que absorbância do PPV em 390 nm é muito menor que a do PFO, ou seja, que estamos excitando preferencialmente o PFO nesse comprimento de onda.

Contudo, resultados mais relevantes foram obtidos através de medidas de excitação e de emissão para as mesmas amostras da Figura 28 que podem ser vistos na Figura 29. O comprimento de onda da excitação da PL foi de λ_{ex} = 390 nm para os filmes de PFO e de PFO/PPV (espectros em azul e vermelho, respectivamente) e de λ_{ex} = 450 nm para o filme isolado de PPV (espectro em verde). As setas um e dois na Figura 29 representam, respectivamente, as transições zero fônon (0-0) e fônon de ordem superior (0-1) para o PFO, as mesmas transições relacionadas ao PPV são indicadas pelas setas três e quatro. Parâmetros como temperatura, caminho óptico (o posicionamento do filme em relação ao feixe de excitação) e intensidade da luz de excitação foram mantidos constantes durante a medida. Os procedimentos adotados garantem que mudanças no perfil de emissão resultam de processos internos relacionados a dinâmica de relaxação dos materiais envolvidos.

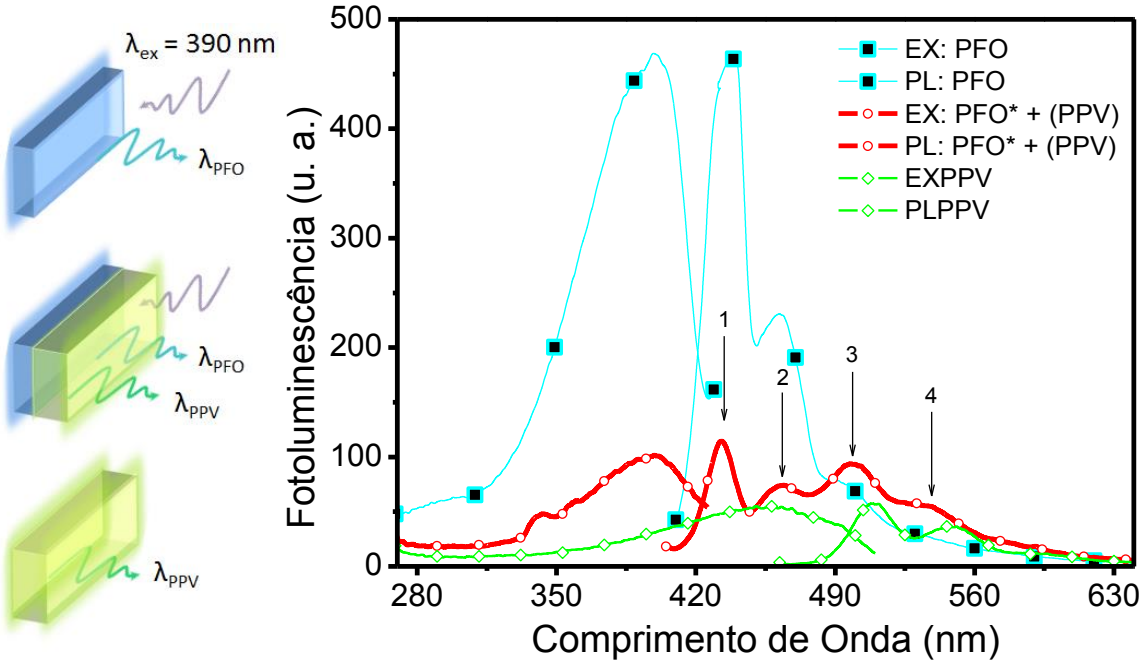


Figura 29: Espectro de excitação e emissão para uma camada de 3 nm de PFO (em azul), uma camada de PPV (em verde) e de PFO/PPV (em vermelho). O encarte apresenta detalhes da configuração de camadas e a emissão representativa de cada camada. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente e o caminho óptico (posicionamento do filme em relação ao feixe de excitação) e intensidade da luz de excitação foram mantidos constantes durante a medida.

Pode-se ver Figura 29 que a emissão do filme PFO é muito mais eficiente que a do PPV quando camadas isoladas de mesma espessura são consideradas. Além disso, a excitação do PFO em 390 nm é muito maior para este material do que para o PPV. Quando excitamos o sistema de dupla camada PFO/PPV, a emissão contem componentes derivadas do PFO (setas 1 e 2) e do PPV (setas 3 e 4). Além disso, a intensidade de emissão total é basicamente igual à da camada de PPV, ou seja, a emissão eficiente da camada de PFO isolada caiu praticamente 76% com a introdução da camada de PPV. Em comparação ao PPV isolado excitado em 390 nm, a intensidade da PL no PPV sobre o PFO agora é duas vezes maior. Estes resultados mostram que o estado excitado (éxciton) gerado preferencialmente na camada de PFO em 390 nm é transferido eficientemente para a camada de PPV depositada em sua superfície. Nesse caso, o éxciton gerado no PFO migra até a interface PFO/PPV e é transferido para estados vibracionais do PPV por meio de processos não radiativo envolvendo transferência de Forster. Este sistema de dupla camada é a base para estruturas mais complexas de poços quânticos orgânicos e super-redes apresentados nas seções que se seguem.

5 DINÂMICA EXCITÔNICA EM MULTICAMADAS POLIMÉRICAS

Cada uma das configurações dos sistemas estudados até o momento foi utilizada para descrição do comportamento das cargas e do estado excitado em um sistema polimérico multicamada. Até então a excitação esteve livre de qualquer influência que alterasse seus processos naturais de decaimento. As seções subsequentes tratam de estruturas que confinam o estado excitado por meio de barreiras energéticas. Estas barreiras proporcionam ao sistema caminhos preferenciais para que ocorram os processos de migração e relaxação energética do estado excitado. Neste sentido o termo "Poços Quânticos Poliméricos" (PQWs) foi adotado devido ao perfil de energia potencial na interface entre as multicamadas poliméricas que dão origem a estruturas semelhantes a poços quânticos tradicionais. Nos poços, a migração dos éxcitons fica restrita ao plano da camada de menor energia. No caso de semicondutores inorgânicos, éxcitons livres de Vanier ficam sujeitos ao confinamento das barreiras, o que altera enormemente seus estados energéticos (estados eletrônicos de caixa). Já nos semicondutores orgânicos, os éxcitons estão restritos a uma única molécula e, como consequência, suas funções de onda sofrem pouca influencia do confinamento proporcionado pelas barreiras.

5.1 CONFINAMENTO EXCITÔNICO EM POÇOS QUÂNTICOS SIMPLES

Ao longo dos anos nosso grupo de pesquisa no IFSC-USP vem desenvolvimento e aperfeiçoando técnicas de deposição a partir de soluções diluídas em diferentes solventes. Os

avanços em mais de dez anos de estudos permitiram a obtenção de forma controlada e reprodutível de estruturas mais complexas, como as de QWs, com excelentes propriedades ópticas.

A Figura 30 apresenta espectros de absorbância de cada camada que compõe a estrutura final de um QW simples (PFO/PPV/PFO) formado uma camada (poço) de PPV (formada a partir de duas bicamadas de PTHT/DBS) ensanduichada (entre) por duas barreiras de PFO, cada uma de espessura de aproximadamente 3 nm.

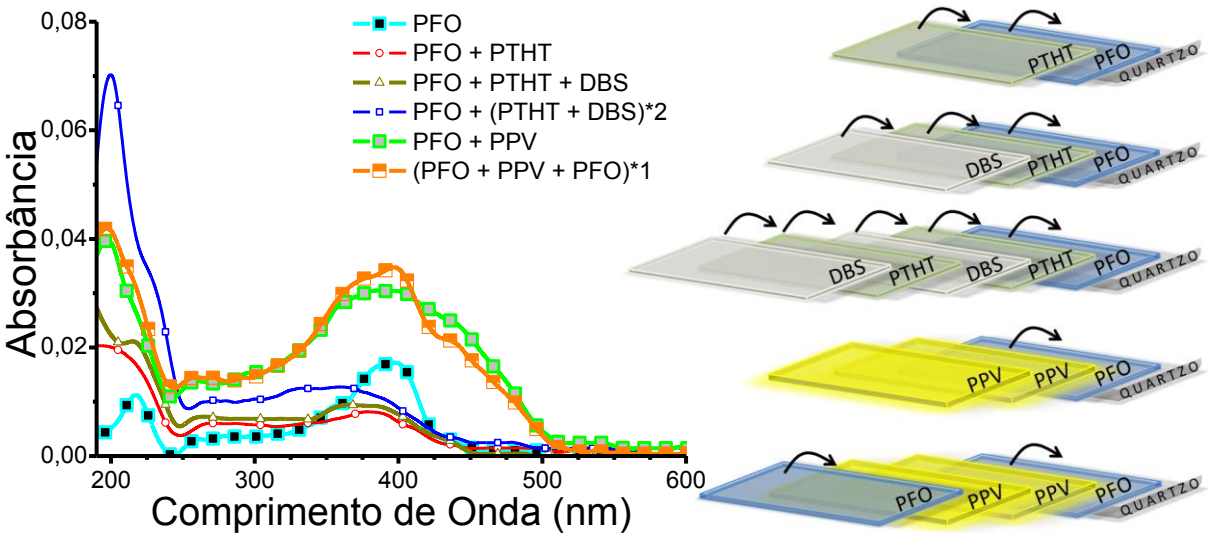


Figura 30: Espectro de absorbância de cada camada que compõe a estrutura final de um QW simples (PFO/PPV/PFO) formado uma camada (poço) de PPV (formada a partir de duas bicamadas de PTHT/DBS) ensanduichada por duas barreiras de PFO, cada uma de espessura de aproximadamente 3 nm. No lado direito é apresentado o esquema adotado para a obtenção do poço quântico simples.

Como já vimos na seção 4.2.2, a introdução de uma bicamada de PTHT/DBS sobre o PFO (sequência de espectros em azul claro, vermelho, marron e azul escuro) ocasiona uma queda da absorbância localizada em 390 nm pela transferência de elétrons π do PFO para a camada de polieletrólito. A deposição de uma segunda camada de PTHT/DBS pode ser acompanhada pelo aumento da absorbância.

A banda do PFO é recuperada com a conversão térmica do PTHT em PPV (espectro verde). Nesse espectro pode-se ver a superposição da camada de PFO com a do PPV. A deposição da segunda barreira de PFO sobre o PPV pode ser vista com o aumento da absorbância na região da banda conjugada do PFO em torno de 390 nm (espectro laranja).

Esta sequência de resultados evidencia o controle na deposição das camadas pela técnica SA-LbL e que as camadas inferiores foram preservadas com a deposição sequencial das camadas superiores. A deposição seguiu o padrão adotado de velocidade e tempo de rotação descritos na seção 3.3.3.

Propriedades de fotoluminescência de camadas individuais que formam o poço quântico ilustrado na Figura 30 foram estudadas e apresentadas na Figura 31. Os espectros de emissão foram excitados na camada de PFO em 390 nm. As excitações foram detectadas nos máximos de emissão em 435 nm da camada individual do PFO (espectro em azul) e no máximo da emissão em 510 nm da camada de PPV depositado sobre o PFO. Para a estrutura QW a excitação foi obtida no máximo da emissão da camada de PPV. No lado esquerdo é apresentado o esquema das camadas estudadas que compõe o poço quântico simples, ou seja: (a) PFO, (b) PFO/PPV e (c) PFO/PPV/PFO.

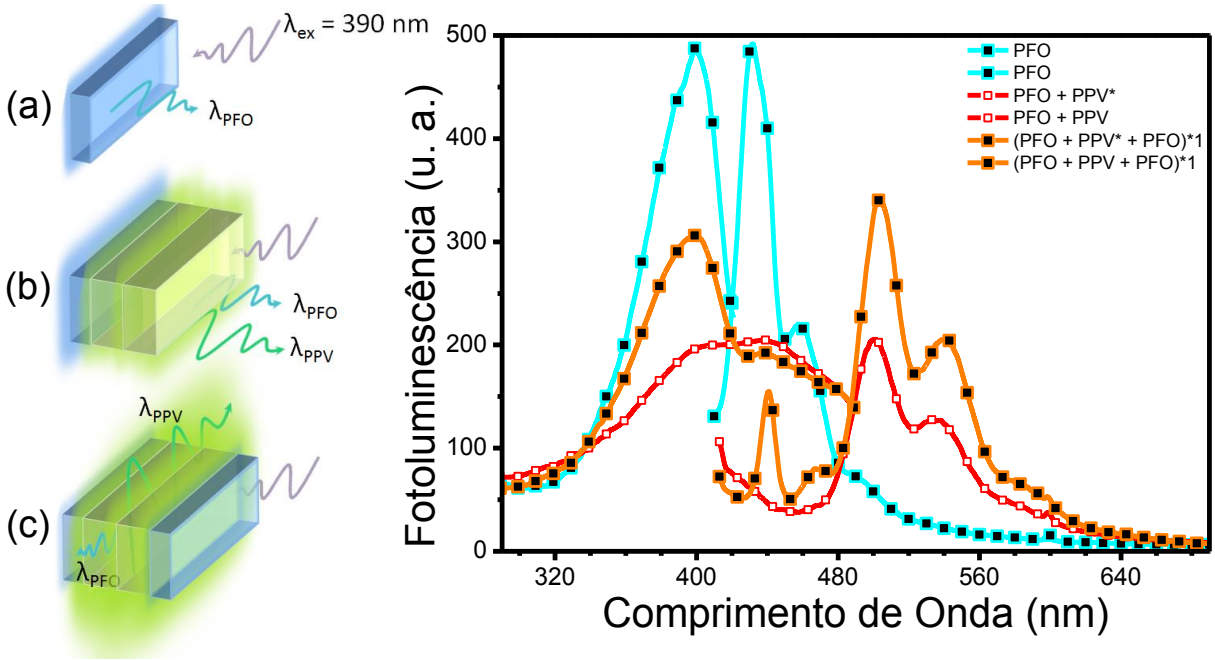


Figura 31: Espectros de emissão e excitação de cada camada que compõe a estrutura final de um QW simples apresentada anteriormente na Figura 34. Os espectros de emissão foram excitados em 390 nm e os de excitação foram detectados nos máximos de emissão em 435 nm da camada individual do PFO (espectro em azul) e no máximo da emissão em 510 nm da camada de PPV depositado sobre o PFO e da camada de PPV na estrutura de QW. No lado esquerdo é apresentado o esquema da sequencia de camada medidas e que compõe o poço quântico simples, ou seja, (a) PFO, (b) PFO/PPV e (c) PFO/PPV/PFO.

Na Figura 31, o espectro de emissão (em azul claro) da camada de PFO é intenso. Com a introdução da camada de PPV sobre o PFO e mantendo a excitação em 390 nm, a emissão dessa barreira entre 400 nm e 500 nm é praticamente eliminada (espectro de emissão em vermelho), porém a emissão do PPV entre 500 nm e 700 nm se tornou bastante eficiente. Isto demonstra que a maioria dos éxcitons gerados no PFO é transferida para a camada de PPV. É interessante notar que o espectro de excitação correspondente detectado no PPV (em vermelho) contem componentes de éxcitons excitados tanto no PFO quanto no PPV. Em particular, o PFO é excitado eficientemente em 390 nm, porém a emissão total desta camada é fortemente suprimida pela transferência desses éxcitons para o PPV. A deposição da segunda barreira de PFO pode ser vista pelo acréscimo da excitação do PFO em 390 nm (espectro em laranja). Isto produz um aumento correspondente de quase duas vezes na emissão da estrutura no lado do PPV. A emissão do PFO entre 400 e 500 nm agora apresenta um pequeno pico, porém podemos dizer que os éxcitons gerados nas duas barreiras migram até a interface PFO/PPV e são eficientemente transferidos para o poço de PPV. Resultados recentes medidos em nosso grupo mostram que o raio médio de difusão do éxciton no PFO é da ordem de 10 nm. Portanto, a eficiência de transferência se deve a alta probabilidade do éxciton encontrar a interface em barreiras com espessura de aproximadamente de 3 nm.

5.2 CONFINAMENTO EXCITÔNICO EM POÇOS QUÂNTICOS MÚLTIPLOS

De acordo com o resultado apresentado na seção 5.1, a emissão do PPV é consequência da eficiente transferência de energia não radiativa entre estados ressonantes do PFO e do PPV. Nesta seção foram acrescentados mais dois poços ao sistema na tentativa de entender como os processos de transferência de energia afetam a luminescência final. O controle da deposição destas multicamadas é fundamental para a realização deste experimento. O PPV novamente deriva da deposição de duas bicamadas PTHT/DBS e a espessura da barreira de PFO foi mantida em aproximadamente 3 nm. Os espectros de absorção para três poços poliméricos podem ser vistos na Figura 32.

O espetro de absorbância do PFO é apresentado por motivo de comparação (quadrados pretos e linha em azul claro). Como nas seções anteriores, o comportamento da absorção durante a fabricação dos filmes poliméricos multicamadas é reprodutível. A reprodução do espectro do poço simples (triângulos verdes) comprova a reprodução dos resultados quando a

comparação é feita com o poço apresentado na seção 5.1. O acréscimo de PPV (triângulos azuis) sobre o primeiro poço altera a intensidade da absorbância devido ao aumento da quantidade de material depositado. Com o acréscimo do último poço a absorção segue o mesmo perfil apresentando novamente um aumento na intensidade. As medidas de absorbância para poços quânticos múltiplos (MQW) são úteis para acompanhar o crescimento das camadas e observar o perfil da banda de absorção.

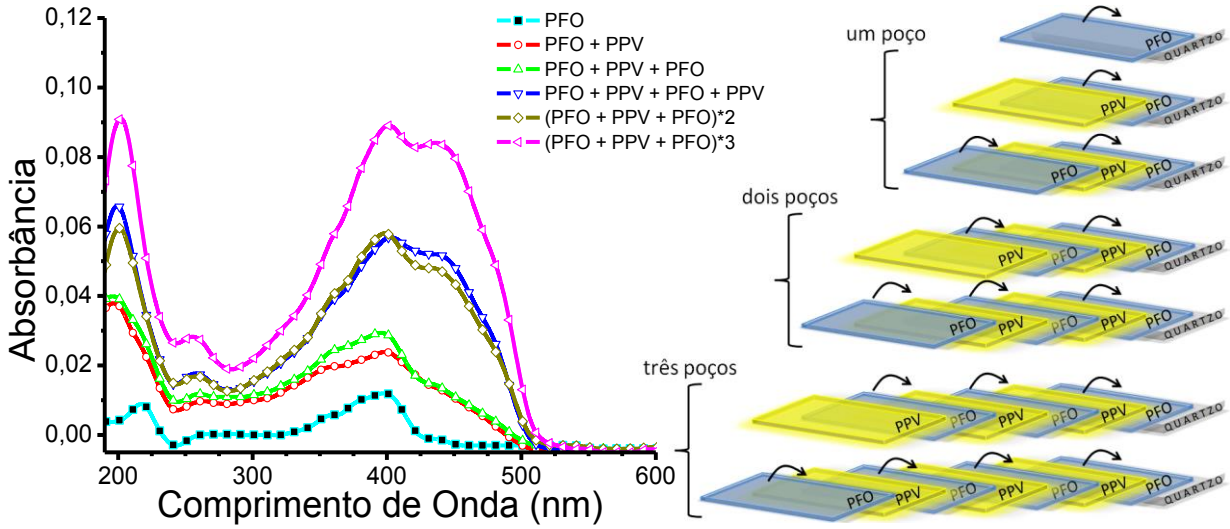


Figura 32: Espectros de absorção para três poços poliméricos. No lado direito segue o esquema de deposição para formação de cada poço.

Características como a excitação e emissão oferecem mais detalhes a respeito dos processos de transferência de energia e confinamento excitônico. Espectros de excitação e emissão para o MQW com três poços podem ser vistos na Figura 33. A excitação dos espectros de emissão foi feita no máximo da banda de absorbância do PFO em 390 nm e os espectros de excitação foram detectados no máximo de emissão do PPV correspondente a transição de fônon zero em 510 nm.

As bandas de excitação e emissão do PFO (linha azul) foram apresentadas por motivo de comparação e como parâmetro para a descrição dos resultados. Os espectros de excitação apontam que existem estados acessíveis do PFO e PPV em todas as etapas de deposição observados a partir do PPV. Os estados de 300 até 420 nm estão relacionados ao PFO, já os estados acima de 420 nm podem ser atribuídos ao PPV. O pico de emissão em 440 nm visualizado na Figura 31 também aparece na Figura 33 quando um único poço é analisado e

representa a emissão residual do éxciton na barreira de PFO e demonstra a eficiência da transferência deste estado excitado para os poços de PPV. O fato mais importante com relação a esse pico surge com a evolução do processo de deposição das camadas. Com o acréscimo do número de camadas há uma redução significativa na emissão do PFO. Este fato pode ser relacionado à grande quantidade de PPV no filme. Isso significa que quanto mais poços forem adicionados menos o PFO vai emitir radiativamente, uma vez que a transferência de energia ressonante é mais eficiente. Isso significa que em cada barreira o éxciton tem uma probabilidade duas vezes maior de se transferir para cada um dos dois poços laterais.

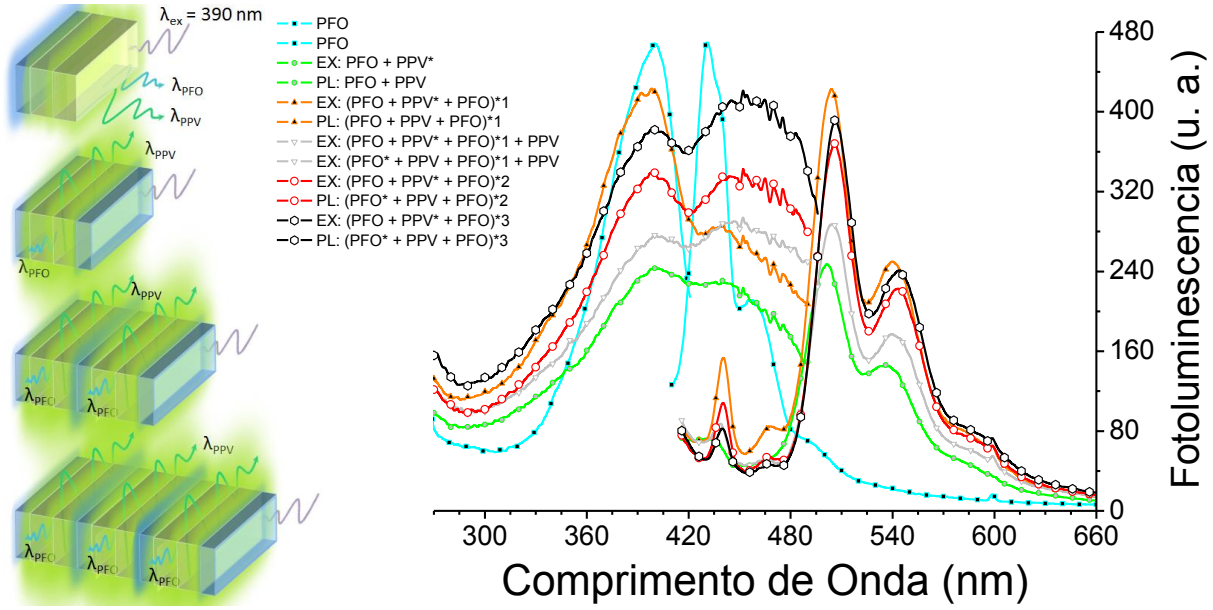


Figura 33: Espectros de excitação e emissão para um MQW constituído por três poços. Na esquerda pode ser observado o esquema de deposição bem como a configuração final do MQW com três poços.

Com a obtenção de estruturas com maior número de bicamadas observamos um *redshift* no pico de emissão máximo do PPV (500 nm) para menores energias (505 nm). É uma mudança muito sutil e não deve ser confundida com efeitos de confinamento excitônico que ocorrem em estruturas com geometria restrita (ZHAO; WACHTER; KALT, 2002). O deslocamento para menores energias tem origem no tratamento térmico ao qual o filme foi submetido. A conversão térmica do PTHT em PPV foi realizada após cada etapa de deposição da dupla bicamda de PTHT/DBS que forma o poço e isso provavelmente ocasionou um efeito

acumulativo da conversão nas camadas de PPV inferiores, aumentando seu comprimento de conjugação (menor energia de emissão).

5.2.1 SUPER-REDES POLIMÉRICAS

O termo super-rede foi designado para filmes compostos de no mínimo dez QWs. As características de absorbância (linha vermelha) e luminescência (excitação e emissão em linhas com símbolos) para a super-rede com 25 QWs podem ser vistas na Figura 34. A banda de excitação e emissão do PFO (linha azul) foi apresentada por motivo de comparação e como parâmetro para a descrição dos resultados. Nestes filmes a emissão excitônica na barreira de PFO foi completamente eliminada e o espectro é composto somente por estados provenientes do PPV. A absorbância, em vermelho, é apresentada para comparação com a excitação em que podemos observar a presença dos estados acessíveis tanto do PFO quanto do PPV. A excitação da emissão em 390 nm praticamente acessa estados excitônicos no PFO pelo fato deste material ser mais eficiente do que o PPV. Portanto, a emissão do PPV acima de 500 nm (linha verde com círculos pretos) está relacionada diretamente a éxcitons gerados na barreira de PFO.

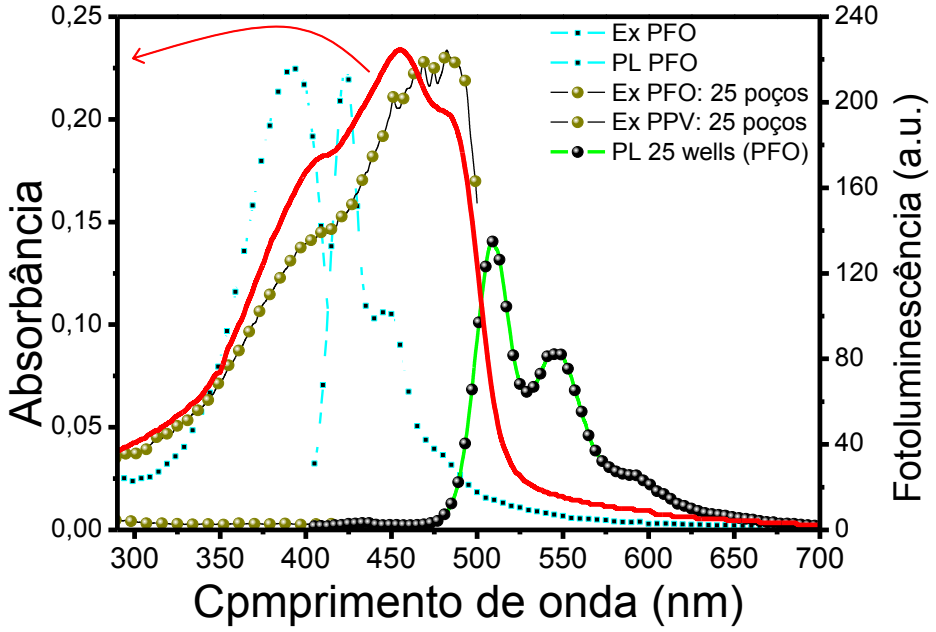


Figura 34: Características de absorção e emissão para MQWs constituídos por 25 poços.

5.3 MICROSCOPIA CONFOCAL EM POÇOS QUÂNTICOS POLIMÉRICOS

A homogeneidade dos filmes é fator importante para a alta eficiência de dispositivos opto-eletrônicos. Neste sentido a microscopia confocal de varredura é uma ferramenta poderosa a determinação das propriedades de emissão ao longo de uma determinada área dos filmes preparados nesse trabalho. Foram realizadas medidas de microscopia confocal de varredura em uma estrutura do tipo SQW (PFO/PPV/PFO). A Figura 35a apresenta imagem da emissão de uma estrutura do tipo SQW obtido pela técnica SA-LbL feita no modo espectral do SQW. Cada ponto sondado nessa imagem durante a varredura do laser de 405 nm corresponde a um espectro avaliado em uma região com resolução óptica de aproximadamente 200 nm (objetiva 63x, água, abertura numérica N=1,4). A posição da imagem foi escolhida em região que apresenta defeitos que possibilitam foco mais preciso sobre o filme. A imagem apresenta boa fluorescência e mostra o recobrimento total do substrato na área sondada em aproximadamente 120x60 μm com resolução em 1024x512 pixels. Superficialmente o QSW apresentou um número reduzido de agregados que podem ser responsáveis por processos de relaxação não luminosos, diminuindo a eficiência dos processos de transferência de energia.

Três espectros de emissão foram obtidos sobre a área sondada e os resultados apresentados na Figura 35b. Os espectros foram adquiridos em três regiões distintas assinaladas por sinais "+" com cores diferentes: Região 1 (vermelho), Região 2 (verde) e Região 3 (azul). O comprimento de onda de excitação do laser foi de 405 nm, esta excitação é absorvida apenas pelo PFO. A emissão da estrutura QSW apresenta o mesmo comportamento já descrito em seções anteriores, ou seja, é composta por emissões do PFO entre 400 e 500 nm e do PPV acima de 500 nm. A existência de emissão do PPV no SQW é associada à transferência de energia não-radiativa que ocorre entre o PFO (doador) e o PPV (aceitador). O pico de emissão máxima para o PFO é localizado em 440 nm e apresenta menor intensidade que o pico de transição zero-fónon do PPV situado em 510 nm. Pode-se observar que a emissão apresenta a mesma forma de linha e praticamente a mesma intensidade para cada uma das três regiões (vermelha, verde e azul) sondadas, o que demonstra a homogeneidade morfológica e manutenção dos processos fotofísicos no interior do poço.

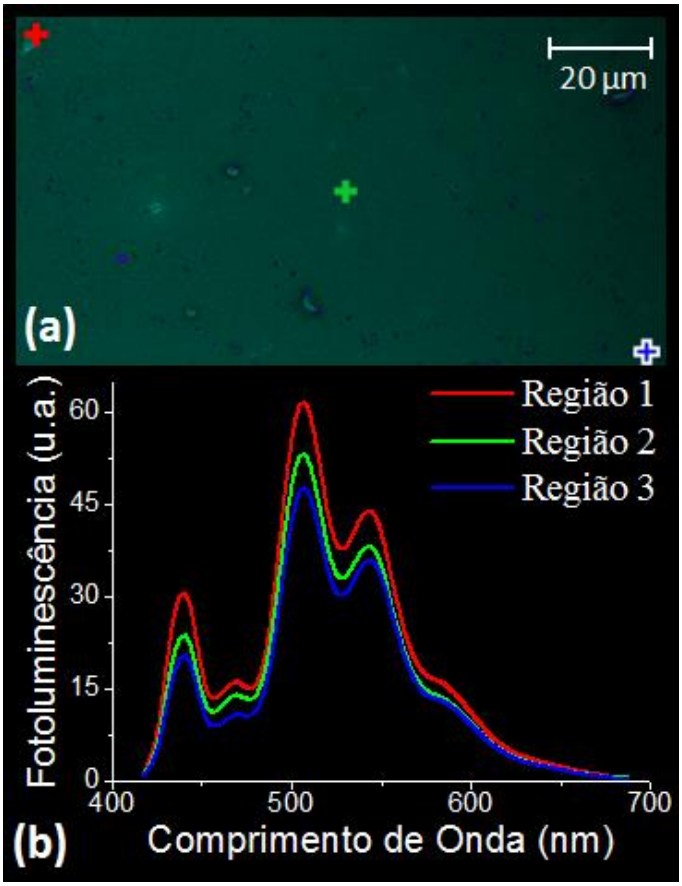


Figura 35: **(a)** Imagem de microscopia confocal de fluorescência para uma estrutura do tipo SQW (PFO/PPV/PFO). **(b)** Espectros de fluorescência do SQW em três regiões distintas da amostra. Os filmes de PFO foram obtidos através da solução de 0,3 mg/ml em tolueno utilizando a técnica de deposição *spin-cast*. O filme de PPV seguiu a rota de obtenção alternativa através do PTHT e DBS. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente com excitação em 405 nm.

Processos concorrentes não radiativos de transferência de energia alteram o tempo de decaimento do estado excitado de um polímero conjugado. Medidas do decaimento da fluorescência com resolução temporal podem fornecer informações sobre a eficiência dos processos envolvidos na emissão. Para verificar isso, foram realizadas medidas de microscopia confocal de fluorescência resolvida no tempo envolvendo a técnica de imagem do tempo de vida da fluorescência (FLIM), apresentadas na Figura 36. A técnica FLIM utiliza varredura e cada ponto de imagem ou pixel sobre a área de varredura está associado a uma medida de decaimento da intensidade da fluorescência com o tempo. Na imagem FLIM, cada ponto é associado a um tempo de decaimento avaliado por um *software*. Assim, a imagem é obtida pelo contraste formado através da variação do tempo de decaimento ao longo da área de varredura. Nesse caso do poço quântico simples, o tamanho da área é de 150x150 µm

resolvida em 512x512 pixels. Dois detectores foram usados para medir o decaimento da emissão integrada para o PFO abaixo de 490 nm (canal 2) e acima desse valor para o PPV (canal 1). Portanto, a imagem FLIM para o SQW referente à barreira de PFO (canal 2) é mostrada na Figura 36a(i) e o poço constituído por PPV (canal 1) na Figura 36a(ii). As curvas de decaimento da emissão com o tempo relacionadas ao PFO e ao PPV em um SQW (curvas amarelas) e para as respectivas camadas isoladas usadas para comparação (curvas vermelhas) são mostradas nas Figura 36b(i) e (ii) respectivamente. Além disso, estas figuras mostram as distribuições (ou frequência) dos tempos de decaimentos (gráficos abaixo) avaliados em cada pixel da imagem FLIM para o PFO e o PPV no SQW (curvas amarelas) e para as camadas isoladas de referência (curvas vermelhas).

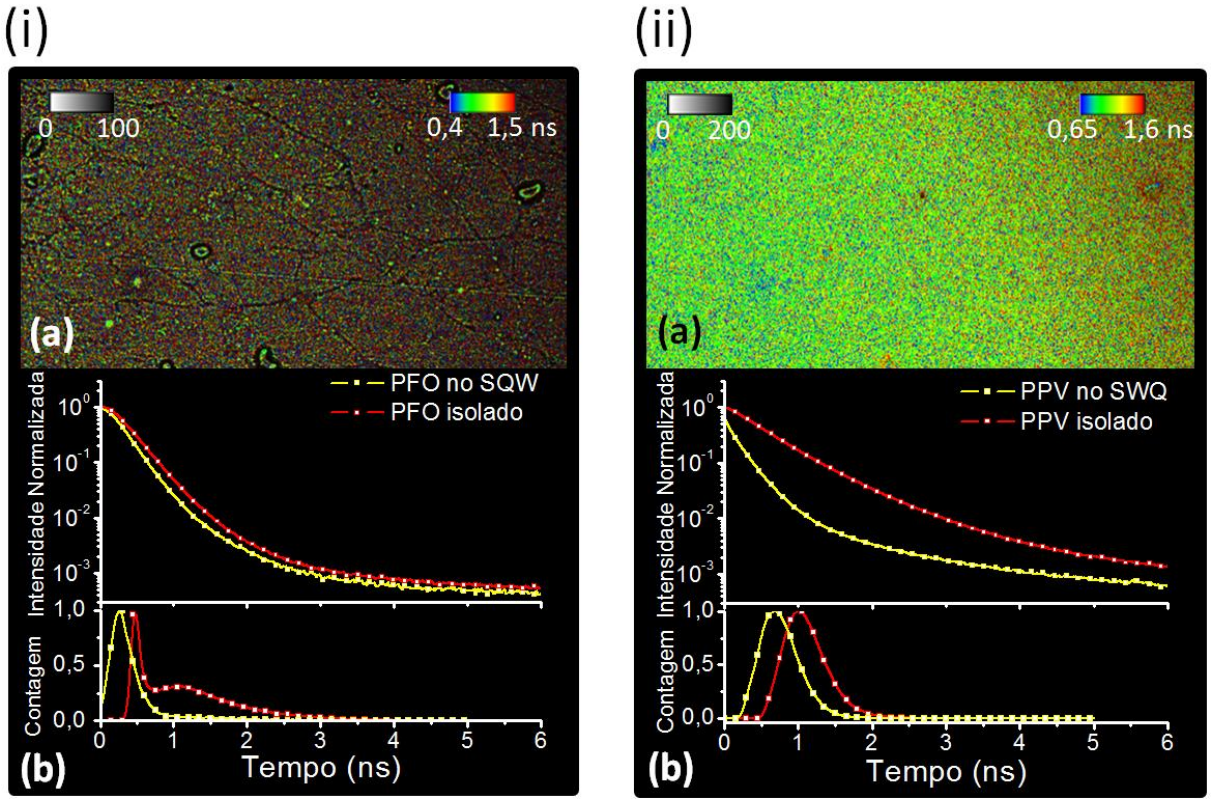


Figura 36: Imagem FLIM obtida através de microscopia confocal para um SQW (PFO/PPV/PFO). Em (i)(a) pode ser observada a imagem FLIM para o PFO que faz parte do SQW. O decaimento temporal e a contagem normalizada do tempo de decaimento médio τ é apresentado em (i)(b) para o PFO no poço (linhas amarelas) e isolado (linhas vermelhas). Também pode ser vista a imagem FLIM para o PPV em (ii)(a). O perfil de decaimento e contagem normalizada para o PPV no poço (linhas amarelas) e isolado (linhas vermelhas) são apresentados em (ii)(b). Todos os filmes de PFO foram obtidos a partir da solução de 0,3 mg/ml em tolueno.

Decaimentos temporais podem ser ajustados por meio da soma de todos os decaimentos avaliados em cada ponto de imagem e representa, desta fora, o decaimento médio na área da imagem sondada. Além disso, os decaimentos temporais da fluorescência possuem duas contribuições que podem ser ajustadas através de dois decaimentos exponenciais distintos da forma

$$\frac{I(t)}{I(0)} = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}$$

descritos por um tempo curto τ_1, um tempo longo τ_2 e amplitudes A_1 e A_2. O tempo τ_1 está associado a processos não radiativos no PFO que extinguem o éxciton com taxas rápidas $1/\tau_1$ logo após a sua excitação. Os éxcitons que sobrevivem aos processos não radiativos decaem em tempos posteriores da ordem de τ_2 próximas ao tempo de decaimento natural com taxas menores de $1/\tau_2$.

O contraste de tempo de vida na imagem FLIM dá a homogeneidade a nível microscópico das camadas e dos processos ópticos ao longo do plano. No caso da barreira de PFO, a Figura 36a(i) mostra que esse filme contém ainda defeitos estruturais, enquanto que na camada de PPV Figura 36a(ii) não apresenta de forma evidente contrastes no tempo de vida que indiquem a formação destes defeitos estruturais.

Além disso, os tempos de decaimentos médios do PFO utilizado como barreira são menores (~0,3 ns) do que para o PFO isolado (~0,6 ns) que pode ser explicado pelos processos de transferência de energia não radiativos concorrentes para o poço de PPV. Já os tempos de decaimento para a camada de PPV isolada são muito maiores (~1,3 ns) e que reduz de forma significativa (0,7 ns) quando esta camada é usada como poço na estrutura SQW. Este resultado é surpreendente, pois espera-se um aumento no tempo de decaimento em um sistema confinado em que a migração do éxciton é limitada. No entanto, a densidade de éxcitons nesses poços extremamente finos é muito alta: os éxcitons são basicamente gerados nas barreiras e a fluência (~10^{25} fotons/cm^{2}s) em microscopia confocal é muito alta. Nesses níveis de fluências, cada segmento conjugado do PPV encontra excitado durante a permanência do foco do laser em cada pixel de imagem. Nessas condições, a probabilidade de um éxciton ser aniquilado por outro éxciton (efeito Auger) é muito alta (BUCKLEY et al., 2001; PIRIS et al., 2009; SHAW et al., 2010). Esse processo não radiativo suprime um éxciton na interação de um par após o aniquilamento excitônico devido ao forte confinamento

no plano do poço quântico. Estes efeitos serão estudados com mais detalhes em trabalhos futuros.

5.3.1 CONTROLE DO TEMPO DE VIDA DO ESTADO EXCITADO

Alterando a espessura da camada de PPV em um SQW foi possível alterar os tempos de decaimento do estado excitado. Para garantir que a excitação promoveria sempre a mesma quantidade de éxcitons a espessura da camada da barreira de PFO foi mantida constante. Já a espessuras dos poços de PPV foram de 4 e 6 nm. Nesse caso, a espessura da camada de PPV foi controlada através da velocidade de rotação no processo SA-LbL de 3000 rpm para 6 nm e 7000 rpm para 4 nm de PPV. A camada de PFO foi depositada com velocidade de rotação de 3000 rpm.

Novamente foi esperado que processos concorrentes não radiativos de transferência de energia alterem o tempo de decaimento do estado excitado do PPV. Foram realizadas medidas de microscopia confocal de fluorescência resolvida no tempo envolvendo a técnica de imagem do tempo de vida da fluorescência (FLIM), apresentadas na Figura 37. Os decaimentos da emissão para o PPV foram obtidos através de um detector de avalanche contendo filtro passa-alta com comprimento de onda de corte em 490 nm, ou seja, somente comprimentos de onda maiores que 490 nm são detectados. Essa faixa espectral corresponde à emissão do PPV. A Figura 37a compara as curvas de decaimento da emissão para os SQWs de espessuras de 4 e 6 nm com aquele de um filme fino de PPV de espessura de 6 nm. Ao mesmo tempo, a Figura 37 mostra a distribuições dos tempos de decaimentos (gráfico abaixo) avaliados para cada pixel da imagem FLIM para o PPV isolado (curva preta) e SQWs (curva vermelha e verde). A área varrida pelo laser é de 512x512 pixels e cuidados foram tomados para não haver sobreposição em áreas sondadas pelo foco, reduzindo a degradação. Nas medidas de decaimento da emissão, outros cuidados foram tomadas para não saturar o detector, ou seja, a taxa de contagem foi fixada em torno de 10^4 fótons/s, muito abaixo da taxa de saturação de $2x10^6$ fótons/s. Com isso, outros efeitos de “after pulse” que modificam a forma de linha da curva de decaimento foram evitados.

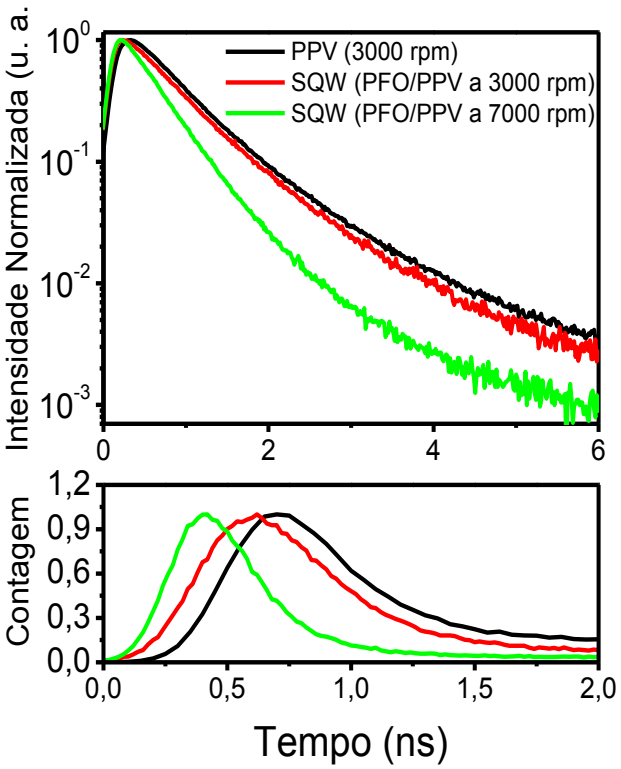


Figura 37: Decaimento temporal e a contagem normalizada do tempo de decaimento médio τ. O perfil de decaimento e contagem normalizada para o poço muda de acordo com a espessura da camada de PPV. Todos os filmes de PFO foram obtidos a partir da solução de 0,3 mg/ml em tolueno.

Tanto as curvas de decaimento quanto as de distribuições apontam uma mudança no tempo de vida do estado excitado do PPV de 0,7 ns para 0,4 ns como já discutido na sessão anterior. Novamente, a justificativa é o efeito de autoaniquilação dos éxcitons devido a alta concentração de éxcitons nos poços. Basicamente, o número de éxcitons nesses poços é gerado nas barreiras de PFO que absorvem no comprimento de onda de excitação em 405 nm e possuem espessuras 3-10 vezes maiores que as dos poços de PPV. Além disso, a fluência Φ_o necessária para excitar um éxciton em uma molécula nas vizinhanças de uma molécula já excitada pode ser estimada pela relação $\Phi_o=1/\tau_o\sigma$ (GONZALEZ, 2010), sendo τ_o o tempo de vida da molécula excitada e σ a seção de choque da molécula em questão. Assumindo valores típicos de τ_o~1 ns e σ~10^{-16} cm^{-2} para sistemas moleculares poliméricos (BÖHMER; ENDERLEIN, 2003), pode-se estimar valores de fluência Φ_o da ordem de 10^{25} $cm^{-1}s^{-1}$ que gerem éxcitons autointeragentes. Estas fluências foram as mesmas utilizadas nas medidas de decaimento de tempo da emissão considerando a cintura do feixe do laser focado no filme de 200 nm e uma potência de 1 mW. Assim, processos rápidos não radiativos de autoaniquilação do éxciton são esperados para tempos da ordem de ns, o que reduz em muito o seu tempo de

vida. Esse efeito pode ser ampliado ainda mais, já que a maior parte dos éxciton excitados no volume da barreira são confinados no pequeno volume dos poços. Portanto, a queda no tempo de decaimento de um fator 2 para o poço de 4 nm quando comparado com o filme de PPV de 6 nm demonstra esse efeito de autoaniquilação. Além disso, a pequena variação do tempo de decaimento para o poço de 6 nm em relação ao filme isolado já é uma indicação desse efeito.

6 CONCLUSÃO

Esta pesquisa descreve a fabricação e caracterização de estruturas poliméricas multicamadas incluindo camadas polímero/polieletrólito e estruturas com modulação de energia tais como poços quânticos, ambas constituídas por filmes poliméricos ultrafinos (< 10 nm) depositados sobre substratos planares. Nosso principal propósito foi o estudo de transferência de carga e energia em tais estruturas.

Filmes PFO/PPV apresentaram boa qualidade morfológica e óptica, com o total recobrimento do substrato. Identificamos parâmetros experimentais que aprimorassem a deposição de camadas poliméricas. Espectros de absorbância apontam que a adsorção subsequente de camadas de polieletrólitos positivas (PTHT/PDAC) e negativas (DBS/PSS) sobre substrato de quartzo ou sobre PFO ocorre de forma linear. Portanto, a técnica SA-LbL se mostrou viável para a fabricação de multicamadas poliméricas apresentando algumas vantagens quando comparada com as demais técnicas de deposição.

Em filmes PFO/PTHT ou PFO/PDAC os elétrons π podem ser transferidos. Essa transferência de carga é reversível e afeta as propriedades ópticas e elétricas na interface polímero semicondutor/polieletrólito, propriedade que pode ser dar origem a dispositivos optoeletrônicos não convencionais. A diminuição de intensidade da absorção é relacionada com a depleção dos elétrons π da camada de PFO através da transferência destes para a camada de PTHT de caráter positivo. Quando uma monocamada de DBS é depositada sobre o PTHT ocorre redistribuição das cargas e a nova configuração proporciona o retorno de elétrons para o PFO. Este fato explica a pequena recuperação da intensidade do espectro de absorbância do PFO. O mesmo efeito é observado para filmes PFO/PDAC/PSS.

Medidas de fotoluminescência em filmes PFO/PPV mostraram que o estado excitado (éxciton) gerado preferencialmente na camada de PFO em 390 nm é transferido

eficientemente para a camada de PPV depositada em sua superfície. Neste caso, o éxciton gerado no PFO migra até a interface PFO/PPV e é transferido para estados vibracionais do PPV por meio de processos não radiativo envolvendo transferência de Forster. Esse sistema de dupla camada é a base para estruturas mais complexas de poços quânticos orgânicos bem como superredes (25 poços).

Poços quânticos poliméricos de alta qualidade consistem em estruturas formadas por PFO (barreira) e PPV (poço) e foram preparados utilizando a técnica SA-LbL. O pico de emissão residual da barreira de PFO de um único poço demonstra a eficiente transferência do estado excitado para o PPV. Em decorrência do acréscimo do número de poços há uma redução significativa na emissão do PFO devido à grande quantidade de PPV no filme. Em estruturas do tipo superredes a grande quantidade de poços elimina completamente a emissão do PFO, fato atribuído à transferência de energia ressonante que é mais eficiente para esse caso.

A microscopia confocal de varredura é uma ferramenta poderosa para a determinação das propriedades de emissão ao longo dos filmes preparados nesse trabalho. Foram realizadas medidas de microscopia confocal de varredura em estrutura do tipo SQW. Superficialmente, o SQW apresentou um número reduzido de agregados que podem limitar a eficiência dos processos de transferência de energia. A emissão apresentou a mesma forma de linha, e praticamente a mesma intensidade, para diferentes regiões sondadas, o que demonstra a homogeneidade morfológica e manutenção dos processos fotofísicos no interior do poço.

Medidas do decaimento da fluorescência com resolução temporal indicaram que os tempos de decaimentos médios do PFO utilizado como barreira são menores do que para o PFO isolado. O aumento gerado é explicado por processos de transferência de energia não radiativos concorrentes para o poço de PPV. Tempos de decaimento para a camada de PPV isolada são muito maiores quando comparados ao PFO e, de forma não esperada, reduzem de forma significativa quando a camada de PPV é usada como poço na estrutura SQW. No entanto, devido à alta densidade de éxcitons nesses poços extremamente finos, cada segmento conjugado do PPV encontra-se excitado enquanto o laser estiver focado. Nessas condições, a probabilidade de um éxciton ser aniquilado por outro é muito alta e explicaria o aumento do tempo de vida. Alternativamente, o mesmo efeito pode ser obtido com a redução da camada de PPV em um SQW, já que a maior parte dos éxcitons excitados no volume da barreira é confinada no pequeno volume dos poços, indicando a auto aniquilação em estruturas SQWs. Neste sentido, SQWs ou MQWs podem ser facilmente obtidos pela técnica SA-LbL e podem ser usados para estudos de transferência de energia, efeitos de tunelamento e integrar novos dispositivos.

REFERÊNCIAS

ANNI, M. et al. Photophysics of poly(p-phenylene vinylene) films. **Brazilian Journal of Physics**, v. 34, n. 2b, p. 659-662, jun. 2004.

ARIU, M. et al. The effect of morphology on the temperature-dependent photoluminescence quantum efficiency of the conjugated polymer poly(9, 9-dioctylfluorene). **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, n. 42, p. 9975-9986, 28 out. 2002.

ATHANASOPOULOS, S. et al. Exciton diffusion in energetically disordered organic materials. **Physical Review B**, v. 80, n. 19, p. 195209, nov. 2009.

ATHANASOPOULOS, S. et al. **Modelling exciton diffusion in disordered conjugated polymers** (P. L. Heremans, R. Coehoorn, & C. Adachi, Eds.)30 abr. 2010. Disponível em: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=749488>. Acesso em: 14 fev. 2014.

B. WIEB VAN DER MEER, GEORGE COKER, S.-Y. S. C. **Resonance energy transfer : Theory and data**. 1. ed. New York, NY: Wiley, 1994. p. 177.

BARBARA, P. F. et al. Structure and dynamics of conjugated polymers in liquid crystalline solvents. **Annual review of physical chemistry**, v. 58, p. 565-84, jan. 2007.

BARFORD, W. **Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers**. 1st ed. ed. Nova York: Oxford University Press, 2005. p. 262.

BASTARD, G. et al. Exciton binding energy in quantum wells. **Physical Review B**, v. 26, n. 4, p. 1974-1979, ago. 1982.

BERNARD VALEUR, M. N. B.-S. **Molecular Fluorescence**. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p. 592.

BLOISE, A. et al. Solid-state nuclear magnetic resonance study of relaxation processes in MEH-PPV. **Physical Review B**, v. 71, n. 17, p. 174202, maio. 2005.

BLYTHE, T. D. B. **Electrical Properties of Polymers**. 2. ed. New York: Cambridge University, 2005. p. 480

BORGES, C. A. M. **Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

BORGES, C. A. M. **Efeitos de interface sobre as propriedades ópticas de polímeros conjugados**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457-484, 1927.

BUCKLEY, A. R. et al. Energy transfer dynamics in polyfluorene-based polymer blends. **Chemical Physics Letters**, v. 339, n. 5-6, p. 331-336, maio. 2001.

BÖHMER, M.; ENDERLEIN, J. Fluorescence Spectroscopy of Single Molecules under Ambient Conditions: Methodology and Technology. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 8, p. 792-808, 18 ago. 2003.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7th ed. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

CAMPOY-QUILES, M. et al. Ellipsometric Characterization of the Optical Constants of Polyfluorene Gain Media. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 6, p. 925-933, jun. 2005.

CHIANG, C. et al. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, out. 1977.

CHIARELLI, P. A. et al. Controlled Fabrication of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films Using Spin-Assembly. **Advanced Materials**, v. 13, n. 15, p. 1167-1171, ago. 2001.

CHO, J. et al. Fabrication of Highly Ordered Multilayer Films Using a Spin Self-Assembly Method. **Advanced Materials**, v. 13, n. 14, p. 1076-1078, jul. 2001.

COSSIELLO, R. F. et al. Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH−PPV. **Macromolecules**, v. 38, n. 3, p. 925-932, fev. 2005.

DECHER, G. et al. New nanocomposite films for biosensors: layer-by-layer adsorbed films of polyelectrolytes, proteins or DNA. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 9, n. 9-10, p. 677-684, jan. 1994.

DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. **Science**, v. 277, n. 5330, p. 1232-1237, 29 ago. 1997.

DECHER, G. et al. Layer-by-layer assembled multicomposite films. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 3, n. 1, p. 32-39, fev. 1998.

DECHER, G.; LVOV, Y.; SCHMITT, J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. **Thin Solid Films**, v. 244, n. 1-2, p. 772-777, maio. 1994.

FACCHETTI, A. π-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications †. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 3, p. 733-758, 8 fev. 2011.

FACETO, A. D. **Simulação dos processos de migração e relaxação energética em sistemas orgânicos π-conjugados emissores de luz**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FACETO, A. D. **Simulação da dinâmica do estado excitado em semicondutores orgânicos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

FAVARIM, H. R. **Estudos dos processos fotofísicos em heteroestruturas orgânicas que utilizam chaveamento de luz por fotoalinhamento molecular**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

FERNANDES, E. G. R. et al. Immobilization of Poly(propylene imine) Dendrimer/Nickel Phtalocyanine as Nanostructured Multilayer Films To Be Used as Gate Membranes for SEGFET pH Sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6478-6483, 15 abr. 2010.

FERREIRA, M. et al. Enzyme-mediated amperometric biosensors prepared with the Layer-by-Layer (LbL) adsorption technique. **Biosensors & bioelectronics**, v. 19, n. 12, p. 1611-5, 15 jul. 2004.

FORSTER, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. **Discussions of the Faraday Society**, v. 27, n. 10, p. 7, 1959.

FRANKEVICH, E. et al. Polaron-pair generation in poly(phenylene vinylenes). **Physical Review B**, v. 46, n. 15, p. 9320-9324, out. 1992.

FRIEND, R. H. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. **Nature**, p. 121-128, 1999.

FRIEND, R. H.; BRADLEY, D. D. C.; TOWNSEND, P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 20, n. 11, p. 1367-1384, 14 nov. 1987.

FRIEND, R. H.; BURROUGHES, J. H. Charge injection in conjugated polymers in semiconductor device structures. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 88, p. 213, 1989.

GAILBERGER, M.; BÄSSLER, H. dc and transient photoconductivity of poly(2-phenyl-1,4-phenylenevinylene). **Physical Review B**, v. 44, n. 16, p. 8643-8651, out. 1991.

GFROERER, T. H. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

GONZALEZ, L. J. B. **Éxcitons em nanocristais de silício**. [S.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

HARBRON, E. J.; VICENTE, D. A.; HOYT, M. T. Fluorescence Modulation via Isomer-Dependent Energy Transfer in an Azobenzene-Functionalized Poly(phenylenevinylene) Derivative. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 49, p. 18789-18792, dez. 2004.

HIBBS, A. R. **Confocal Microscopy for Biologist**. New York, NY: [s.n.]. p. 467

HONG, H. et al. Possible evidence for quantum-size effects in self-assembled ultrathin films containing conjugated copolymers. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 6, p. 3082, 1996.

ILER, R. K. Multilayers of colloidal particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 6, p. 569-594, jun. 1966.

KASHA, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. **Radiation Research**, v. 20, n. 1, p. 55, set. 1963.

KERSTING, R. et al. Femtosecond energy relaxation in π-conjugated polymers. **Physical Review Letters**, v. 70, n. 24, p. 3820-3823, jun. 1993.

KIESS, H. **Conjugated Conducting Polymers**. 1st ed. ed. Nova York: Springer, 1992. p. 310

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8 ed. ed. Berkeley: University of California, 2005. p. 704

KIVISAARI, P.; OKSANEN, J.; TULKKI, J. Effects of lateral current injection in GaN multi-quantum well light-emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 10, p. 103120, 2012.

LEMMER, U. et al. Energy transfer in molecularly doped conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 78, n. 3, p. 289-293, abr. 1996.

LIFSHITZ, E. et al. Nanometer-sized particles of lead iodide embedded in silica films. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 5, p. 1459-1463, fev. 1994.

LOJOU, É.; BIANCO, P. Quartz crystal microbalance and voltammetry monitoring for layer-by-layer assembly of cytochrome c3 and poly(ester sulfonic acid) films on gold and silver electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 557, p. 37-47, out. 2003.

LVOV, Y. et al. Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 22, p. 6117-6123, jun. 1995.

MAIA, F. C. B. **Correlação entre polarização da luminescência e orientação molecular em polímeros conjugados**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
.

MAIALLE, M.; DE ANDRADA E SILVA, E.; SHAM, L. Exciton spin dynamics in quantum wells. **Physical Review B**, v. 47, n. 23, p. 15776-15788, jun. 1993.

MARLETTA, A. **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MASUDA, K. et al. Fabrication and conductive properties of multilayered ultrathin films designed by layer-by-layer assembly of water-soluble fullerenes. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 26, n. 16, p. 13472-8, 17 ago. 2010.

MENKE, S. M.; LUHMAN, W. A; HOLMES, R. J. Tailored exciton diffusion in organic photovoltaic cells for enhanced power conversion efficiency. **Nature materials**, v. 12, n. 2, p. 152-7, fev. 2013.

MIKHNENKO, O. V et al. Temperature dependence of exciton diffusion in conjugated polymers. **The journal of physical chemistry. B**, v. 112, n. 37, p. 11601-4, 18 set. 2008.

MÜLHAUPT, R. Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 43, n. 9, p. 1054-63, 20 fev. 2004.

OBRZUT, J.; KARASZ, F. E. Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(paraphenylene vinylene). **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 4, p. 2349, 1987.

PANKOVE, J. **Optical Processes in Semiconductors**. [S.l.] Dover Pubns, 1975. p. 448

PARK, J. H. et al. Effect of polymer-insulating nanolayers on electron injection in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 10, p. 1783, 2004.

PARK, J. H. et al. Roles of interlayers in efficient organic photovoltaic devices. **Macromolecular rapid communications**, v. 31, n. 24, p. 2095-108, 15 dez. 2010.

PARK, T. J. et al. Efficient multiple triplet quantum well structures in organic light-emitting devices. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 10, p. 103303, 2009.

PARKER, C. A. **Photoluminescence of solutions with applications to photochemistry and analytical chemistry**. New York, NY: Elsevier Pub. Co, 1968. p. 544

PEIERLS, R. S. **Quantum Theory of Solids**. [S.l.] Clarendon Press, 1996. p. 238

PIRIS, J. et al. Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14500-14506, 13 ago. 2009.

QIU, Y. et al. Organic light-emitting diodes with improved hole-electron balance by using copper phthalocyanine/aromatic diamine multiple quantum wells. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 15, p. 2628, 2002.

SASAKI, T. et al. Layer-by-Layer Assembly of Titania Nanosheet/Polycation Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4661-4667, dez. 2001.

SCHEIDLER, M. et al. Monte Carlo study of picosecond exciton relaxation and dissociation in poly(phenylenevinylene). **Physical Review B**, v. 54, n. 8, p. 5536-5544, ago. 1996.

SCHMITT, J. et al. Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study. **Macromolecules**, v. 26, n. 25, p. 7058-7063, dez. 1993.

SCHOLES, G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. **Annual review of physical chemistry**, v. 54, n. 18, p. 57-87, jan. 2003.

SCHOLES, G. D.; RUMBLES, G. Excitons in nanoscale systems. **Nature materials**, v. 5, n. 9, p. 683-96, set. 2006.

SCHULZE, K.; KIRSTEIN, S. Layer-by-layer deposition of TiO2 nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 246, n. 4, p. 415-419, jun. 2005.

SESSOLO, M.; BOLINK, H. J. Hybrid organic-inorganic light-emitting diodes. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, v. 23, n. 16, p. 1829-45, 26 abr. 2011.

SHAW, P. E. et al. Excitonâ€ “Exciton Annihilation in Mixed-Phase Polyfluorene Films. **Advanced Functional Materials**, v. 20, n. 1, p. 155-161, 8 jan. 2010.

SHI, Y. et al. Quantum well organic light emitting diodes with ultra thin Rubrene layer. **Displays**, v. 28, n. 2, p. 97-100, abr. 2007.

SIQUEIRA, J. R. et al. Bifunctional electroactive nanostructured membranes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 11, p. 2676-2680, nov. 2007.

SO, F. F. et al. Quasi-epitaxial growth of organic multiple quantum well structures by organic molecular beam deposition. **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 7, p. 674, 1990.

SO, F.; FORREST, S. Evidence for exciton confinement in crystalline organic multiple quantum wells. **Physical Review Letters**, v. 66, n. 20, p. 2649-2652, maio. 1991.

SPANO, F. C.; SILVA, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. **Annual review of physical chemistry**, 9 jan. 2014.

STENDER, B. et al. Optoelectronic Processes in Squaraine Dye-Doped OLEDs for Emission in the Near-Infrared. **Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)**, p. 2943-2947, 11 abr. 2013.

STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2717-2725, maio. 1997.

SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Solitons in Polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698-1701, jun. 1979.

SUKHISHVILI, S. A.; GRANICK, S. Layered, Erasable, Ultrathin Polymer Films. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 39, p. 9550-9551, out. 2000.

SZYMANSKA, M.; LITTLEWOOD, P. Excitonic binding in coupled quantum wells. **Physical Review B**, v. 67, n. 19, p. 193305, maio. 2003.

VALENTE, G. T. **Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfos e ordenados) próximos de interface orgânica/inorgânica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

VIEIRA, N. C. S. et al. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in FET-based devices. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 312-317, dez. 2011.

WANG, H. L. et al. Application of polyaniline (emeraldine base, EB) in polymer light-emitting devices. **Synthetic Metals**, v. 78, n. 1, p. 33-37, mar. 1996.

WANG, W.; SAXENA, A.; BISHOP, A. Systematic study of the vibrational properties of poly(phenylene vinylene) and related oligomers. **Physical Review B**, v. 50, n. 9, p. 6068-6076, set. 1994.

YANG, S.; OLISHEVSKI, P.; KERTESZ, M. Bandgap calculations for conjugated polymers. **Synthetic Metals**, v. 141, n. 1-2, p. 171-177, mar. 2004.

YANG, S.-H.; HONG, B.-C.; HUANG, S.-F. Luminescence enhancement and emission color adjustment of white organic light-emitting diodes with quantum-well-like structures. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 11, p. 113105, 2009.

YOO, P. J. et al. Controlling surface mobility in interdiffusing polyelectrolyte multilayers. **ACS nano**, v. 2, n. 3, p. 561-71, mar. 2008.

ZAN, X. et al. Ion Dispositions in Polyelectrolyte Multilayer Films. **Macromolecules**, v. 45, n. 21, p. 8805–8812, 13 nov. 2012.

ZHAO, B. et al. High efficient white organic light-emitting diodes based on triplet multiple quantum well structure. **Applied Physics Letters**, v. 101, n. 5, p. 053310, 2012.

ZHAO, H.; WACHTER, S.; KALT, H. Effect of quantum confinement on exciton-phonon interactions. **Physical Review B**, v. 66, n. 8, p. 085337, ago. 2002.

ZHU, H. et al. Study on the influences of quantum well structure on the performance of organic light emitting devices. **Displays**, v. 32, n. 3, p. 102-105, jul. 2011.