

Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados

Paloma Lays dos Santos

Setembro de 2014

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Mecanismos de Fluorescência Atrasada em Polímeros Conjugados

Paloma Lays dos Santos

Orientador: Prof. Luiz Alberto Cury

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de MESTRE em FÍSICA.

Setembro de 2014

**“The mind that opens to a new idea
never returns to its original size.”**

Albert Einstein

Agradecimentos

Aos meus pais, o amor deles só me proporcionou momentos de perseverança. Muito obrigada por nunca permitirem que eu me sentisse sozinha.

Ao meu “chefinho”, Luiz Cury, sem dúvidas o grande responsável por eu me tornar uma mestra em Física. Obrigada pelos grandes ensinamentos durante esses quatro anos de convivência, ensinamentos muitas vezes vindos em forma de “puxões de orelha”, mas que foram essenciais para que eu chegasse até aqui.

Ao professor Paulo Sérgio que além de me ajudar no entendimento da física, nunca me negou uma sessão de terapia nos meus momentos de desespero.

Ao professor Marcelo Valadares, que me incentivou a ingressar nessa carreira.

A Bárbara, que além de ser a melhor companheira de laboratório é uma grande amiga, muito obrigada pela ajuda essencial na concretização desse trabalho.

A todos os meus colegas de laboratório e de sala, que foram importantes nessa caminhada. Ao “comando”, o grande responsável por dar a leveza necessária ao ambiente de trabalho e, dessa forma, me proporcionar dias ótimos de medidas mesmo quando elas não saiam como desejadas. A Paula, Cabeça, Campô e Paulin, sem o apoio e amizade de vocês seria mais difícil ainda enfrentar a pós-graduação.

Aos colaboradores da Universidade de Durham, em especial o Professor Fernando Baião e o Professor Andy Monkman, que abriram as portas do laboratório para que eu pudesse realizar minhas medidas.

A todos os funcionários do ICEX, em especial a Shirley da biblioteca da física, que com sua doçura sempre me ajudou.

As instituições financiadoras CNPq, CAPES, FAPEMIG, DISSE e INEO, por tornarem a pesquisa uma realidade no país.

Sumário

Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Desenvolvimento dos estudos de polímeros semicondutores	1
1.2 Características de polímeros conjugados.....	2
Capítulo 2: Caracterização óptica de polímeros conjugados - Conceitos e técnicas experimentais	6
2.1 Processos intracadeia.....	6
2.2 Processos intercadeia.....	8
2.3 Absorção óptica - Conceito	9
2.3.1 Absorção óptica - Técnica experimental	11
2.4 Fotoluminescência - Conceito	11
2.4.1 Fotoluminescência - Técnica experimental	13
2.5 Fluorescência resolvida no tempo - Conceito	13
2.5.1 Fluorescência resolvida no tempo - Técnica experimental	15
2.6 Fosforescência – Conceito.....	17
2.7 Fluorescência atrasada - Conceito	18
2.7.1 Aniquilação Triplete – Triplete.....	19
2.7.2 Mecanismo termicamente ativado	22
2.7.3 Aniquilação singleto – singleto.....	23
2.7.4 Síntese dos mecanismos geradores de Fluorescência Atrasada	25
2.7.5 Fosforescência e Fluorescência atrasada - Técnica experimental	25
2.8 Eficiência quântica de emissão – Conceito	27
2.8.1 Eficiência quântica de emissão - Técnica experimental.....	27
Capítulo 3: Fabricação de amostras	29
Capítulo 4: Resultados e discussões.....	33
4.1 Resultados e discussões amostras F8T2.....	33
4.1.1 Amostras F8T2 em solução	33
4.1.2 Amostra F8T2 em filme.....	38
4.2 Resultados e discussões amostras P3HT	47
4.2.1 Amostras P3HT em solução	47
4.2.2 Amostra P3HT em filme.....	51
Capítulo 5: Conclusão	58
Obras Citadas	61

Resumo

Neste trabalho estudamos as propriedades ópticas em dois conjuntos de amostras, amostras fabricadas com o copolímero F8T2 (*Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*) e amostras fabricadas com o polímero P3HT (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*). As amostras foram produzidas em dois arranjos distintos, em solução e em filmes com Zeonex®. A caracterização óptica foi realizada através de técnicas padrões de absorção óptica, fotoluminescência e eficiência quântica de emissão. Foram utilizadas também técnicas mais sofisticadas que apresentam resolução temporal, são elas, fluorescência resolvida no tempo e medidas de fluorescência atrasada, utilizando, respectivamente, um sistema baseado no método de contagem de fótons únicos correlacionados temporalmente e um sistema dependo de uma iCCD (*intensified Charge-Coupled Device*) capaz de detectar a emissão de fluorescência atrasada e a emissão fosforescente. As medidas ópticas foram realizadas sob diferentes temperaturas e diferentes potências do laser de excitação.

Mostramos, com base em resultados experimentais, que o mecanismo termicamente ativado (TADF) é o responsável pela geração de emissão fluorescente atrasada no conjunto de amostras fabricadas com o copolímero F8T2. Para o conjunto de amostras fabricadas com o polímero P3HT, mostramos que o mecanismo gerador de fluorescência atrasada é o mecanismo de aniquilação tripleto-tripletto (ATT). Além da caracterização do efeito de fluorescência atrasada apresentamos ainda os espectros de emissão fosforescente dos dois materiais, o que nos permitiu um estudo mais completo dos estados tripletos.

Abstract

In this work, we studied optical properties of two different groups of samples, which were made with the F8T2 copolymer (*Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*) and the P3HT polymer (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*) belonging to the first and second group, respectively. The samples were produced in two different ways: in diluted solutions and in films containing Zeonex®. The optical characterizations of the samples were performed by standard Optical Absorption, Photoluminescence and Photoluminescence Quantum Efficiency techniques. Other sophisticated techniques with temporal resolution namely Time Correlation Single Photon Counting Technique and measurements of Delayed Emissions and Phosphorescence using a sensitive gated iCCD camera (intensified Charge-Coupled Device) were also used. The measurements were performed as a function of the excitation laser intensity and/or as a function of temperature.

We showed that the delayed fluorescence (DF) recorded for F8T2 samples originate from Thermally Activated Delayed Fluorescence mechanism (TADF) whereas it was originated from Triplet-Triplet Annihilation mechanism for P3HT samples. Beyond the delayed fluorescence characterization, the phosphorescent emission spectra were also recorded for F8T2 and P3HT, which allowed us to make a complete study of the triplet states for these materials.

Capítulo 1: Introdução

1.1 Desenvolvimento dos estudos de polímeros semicondutores

No início da década de 20 do século passado, o alemão Hermann Staudinger iniciou o estudo sobre moléculas muito grandes, as chamadas macromoléculas. Após três décadas de pesquisa nessa área, o Prêmio Nobel de Química do ano de 1953 foi dado a Staudinger (fig. 1.1) por suas descobertas no campo da química macromolecular. A partir desse trabalho desenvolveram-se bases moleculares para pesquisa em polímeros e nas décadas seguintes foram sintetizados e comercializados os primeiros polímeros sintéticos. (Nobel, 1953)

Em 2000 o Prêmio Nobel de Química foi dado ao Físico Alan J. Heeger e aos Químicos Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa (fig.1.1) pela descoberta e desenvolvimento de polímeros semicondutores. (A. J. Heeger, 2001) (Nobel, 2000)



Figura 1.1 – a) Hermann Staudinger, ganhador do Prêmio Nobel de Química do ano de 1953 b) Alan J. Heeger, c) Alan G. MacDiarmid e d) Hideki Shirakawa ganhadores do Prêmio Nobel de Química do ano de 2000. (Nobel, 1953) (Nobel, 2000)

Essa classe de material é diferente dos polímeros popularmente conhecidos, os plásticos. Os polímeros semicondutores possuem a capacidade de conduzir corrente elétrica e emitir luz. (Rocha-Filho) O Prêmio Nobel do ano 2000 foi essencial para o reconhecimento da importância dos polímeros semicondutores e possibilitou um grande avanço desses novos materiais orgânicos como substitutos dos tradicionais semicondutores inorgânicos. Os materiais orgânicos se mostram muito viáveis para construção de dispositivos devido às vantagens que possuem sobre os semicondutores tradicionais.

Destacam-se as vantagens:

- Baixo custo de produção: Polímeros podem ser manuseados em ambientes mais convencionais e semicondutores tradicionais necessitam ser crescidos em ambientes de ultra-alto vácuo para evitar possíveis contaminações;

- Leveza: Materiais poliméricos são menos densos que sólidos cristalinos;
- Propriedades mecânicas de flexibilidade e maleabilidade: Semicondutores orgânicos podem ser depositados sobre substratos flexíveis;
- Engenharia Molecular: Mudanças estruturais nas cadeias laterais poliméricas acarretaram em mudanças nas suas propriedades físicas e químicas.

Como principal desvantagem sobre os semicondutores tradicionais, os dispositivos eletrônicos fabricados com semicondutores orgânicos apresentam um tempo de vida mais curto. Essa característica é determinada por fatores como a temperatura, a umidade e, sobretudo a exposição à luz na presença de oxigênio. Dentre os dispositivos eletrônicos fabricados utilizando semicondutores orgânicos, podem-se destacar os *OLEDs (Organic Light Emitting Diodes)* (H. Yamamoto, 2005) e as células fotovoltaicas. (A. C. Mayer, 2007) Os *OLEDs* possuem grande potencial em *displays*, sinalização e iluminação mais restrita, como por exemplo, a existente no interior dos automóveis. As células fotovoltaicas são importantes devido à urgência em se desenvolver fontes alternativas e limpas de energias renováveis. A possibilidade de se transformar luz solar em energia elétrica é reconhecida como parte da solução para este desafio.



Figura 1.2 - Samsung's Curved OLED TV, exemplo de produto utilizando a tecnologia de fabricação de OLED's. Atualmente, o maior produtor mundial de OLED's é a empresa Samsung. (Simões)

1.2 Características de polímeros conjugados

A palavra polímero vem do grego, poli (muitos) e meros (unidades). Polímeros são moléculas longas formadas por unidades básicas, denominadas monômeros, que se repetem ao longo da cadeia. Copolímeros são moléculas longas assim como os polímeros, mas esses são constituídos por sequências de dois ou mais monômeros. A produção de copolímeros é geralmente motivada pelo objetivo de combinar as propriedades ópticas e morfológicas de cada monômero.

Os monômeros são constituídos basicamente por átomos de carbono e hidrogênio e muitas vezes, possuem outros elementos químicos ligados a cadeia, como o caso do Enxofre pertencente ao monômero do polímero P3HT (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*) e ao monômero do copolímero F8T2 (*Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*), materiais estudados nesse trabalho. Esses materiais pertencem à classe dos polímeros conjugados, caracterizados pela alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia principal. Essa alternância é denominada conjugação e pode ser observada nas estruturas moleculares da figura 1.3.

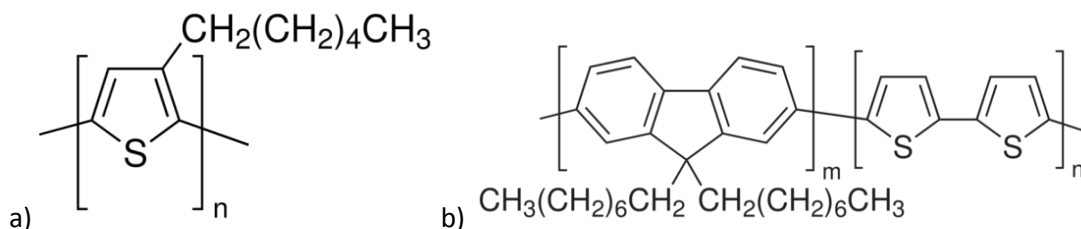


Figura 1.3 - a) Estrutura molecular do polímero conjugado P3HT, *Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*. (Aldrich) b) Estrutura molecular do copolímero conjugado F8T2, *Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*. (Aldrich1)

Os átomos de carbono presentes nos monômeros possuem quatro elétrons disponíveis para participarem de ligações químicas e podem sofrer hibridização do tipo sp , sp^2 ou sp^3 . A hibridização sp^2 é a que ocorre nos polímeros conjugados. Há, assim, a formação de três orbitais híbridos sp^2 e um dos orbitais, p_z , permanece inalterado. A sobreposição entre os orbitais p_z de átomos vizinhos dá origem a uma ligação π . Os outros três elétrons de valência irão se ligar a outros três átomos através de ligações σ . Uma ligação π e outra σ caracterizam uma ligação dupla entre dois átomos de carbono, como pode ser observado na figura 1.4 b.

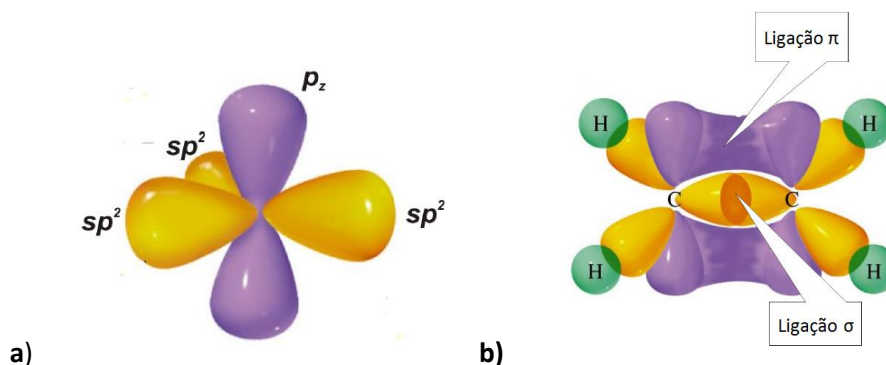


Figura 1.4 - a) Ilustração da hibridização do tipo sp^2 , um tipo de hibridização possível no átomo de Carbono. Tem-se a formação de três orbitais híbridos e a permanência de um orbital inalterado p_z , disponível para formação de ligação π . (Bruce, 2002) b) Ilustração da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de Carbono, uma ligação π e uma ligação σ . (Bruce1, 2002)

Capítulo 1 - Introdução

As ligações σ são responsáveis pela rigidez das ligações covalentes. Os elétrons nas ligações π interagem entre si, constituindo uma densidade de estados que, em princípio, pode se estender por toda a molécula. Da interação dos muitos elétrons da molécula, a densidade de estados apresenta-se na forma de orbitais moleculares, que se comportam como se fossem bandas de energia, com um intervalo de energia não acessível chamado de região de energias proibidas (do inglês *band gap*). O gap de energia (E_g) separa os estados de valência (banda- π) e os estados de condução (banda- π^*). A formação dessas bandas confere igualmente aos elétrons- π um caráter mais delocalizado, permitindo a eles uma maior mobilidade. A máxima energia possível da banda- π de valência constitui o orbital molecular ocupado de maior energia *HOMO* (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a mínima energia da banda- π^* de condução constitui o orbital molecular não-ocupado de menor energia *LUMO* (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

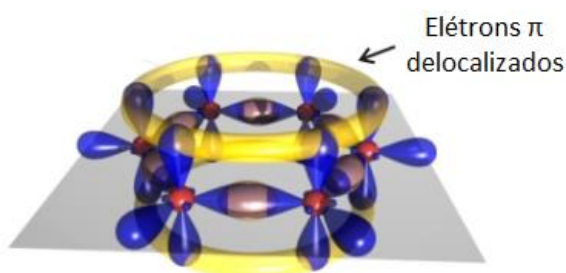


Figura 1.5 - Ilustração da delocalização dos elétrons nos orbitais π e π^* para uma molécula de Benzeno. Ao serem analisados por toda cadeia polimérica, os elétrons π e os elétrons π^* apresentam uma delocalização que faz com que esses estados se comportem como se fossem bandas de energia.
(Simple)

Uma forma simples de analisar teoricamente os polímeros conjugados é utilizando um modelo de poços quânticos. Cada segmento conjugado da cadeia é equivalente a um poço quântico unidimensional, cuja largura é dada pelo comprimento de conjugação. O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado é definido como o número de repetições monoméricas de ligações simples e duplas alternadas e não interrompidas ao longo da molécula. O comprimento de conjugação está limitado pelo surgimento, aleatório, de torções entre as unidades monoméricas adjacentes ou pela presença de defeitos e/ou impurezas entre os monômeros. (H. P. M Oliveira, 2006) Podemos associar os segmentos de menor conjugação com níveis energéticos mais altos e segmentos de maior conjugação com níveis energéticos mais baixos (ver fig. 1.6). A existência de segmentos com diferentes comprimentos de conjugação nas cadeias poliméricas resulta no alargamento do

espectro de absorção óptica desses materiais. Os espectros de absorção serão explicados em detalhes na sessão 2.3.

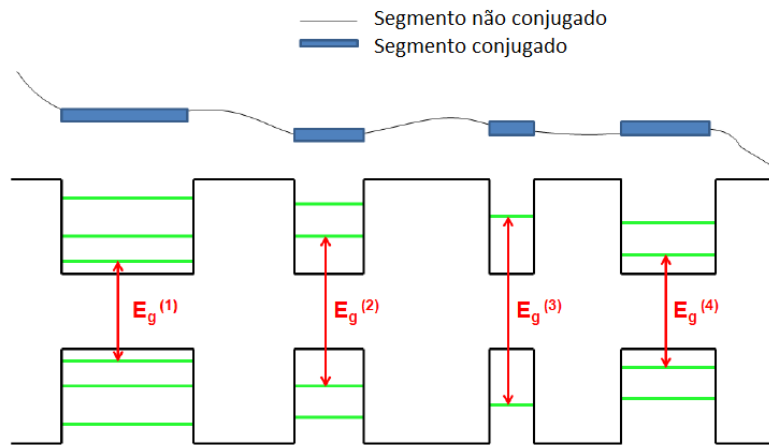


Figura 1.6 - Ilustração da associação entre os diferentes tamanhos de comprimentos de conjugação com poços quânticos unidimensionais de diferentes larguras. Observamos que os segmentos maiores são representados por poços de maior largura. (Araújo, 2013)

Capítulo 2: Caracterização óptica de polímeros conjugados - Conceitos e técnicas experimentais

Com o intuito de caracterizar o copolímero F8T2 e o polímero P3HT foram realizadas medidas ópticas em amostras em soluções e em filmes fabricadas utilizando esses dois materiais. O estudo mais abrangente desses compostos envolverá uma discussão dos processos radiativos (processos que resultam na emissão de luz) e não-radiativos (processos que não resultam na emissão de luz) que podem advir de interações intracadeia e/ou intercadeia.

As propriedades ópticas e elétricas de um polímero semiconductor dependerão, sobretudo, da energia E_g de sua banda proibida, da conformação molecular (maior ou menor organização das moléculas) e das interações intra ou intercadeias.

2.1 Processos intracadeia

Os processos intracadeia ocorrem na mesma cadeia polimérica na qual ocorreu a excitação. O estado singleto S_0 , estado que contém elétrons emparelhados, é o estado fundamental de quase todas as moléculas. Após a absorção de um fóton estados singletos excitados ($S_1, S_2...S_N$) são obtidos e em seguida podem ocorrer processos de emissão radiativa ou não radiativa. Todas as transições energéticas provindas de uma excitação óptica dentro dos estados singletos não envolvem troca de spin. (Silva, 2012)

A excitação direta do estado S_0 para estados tripletos (T_n), estados que contém os elétrons desemparelhados, através da absorção de um fóton é uma transição proibida. Dessa forma, os estados excitados tripletos são obtidos via uma transição que ocorre devido à interação spin-órbita, interação induzida possivelmente pela presença de um elemento químico mais pesado na estrutura monomérica do polímero conjugado. Na literatura esta transição é comumente chamada de cruzamento inter-sistema (CIS) e o reverso dessa transição também é passível de acontecer, como será discutido posteriormente. Uma vez ocorrido o CIS para estados tripletos de maior energia ($T_2, T_3, ..., T_N$), os elétrons podem relaxar para o nível tripleto fundamental (T_1) via transições radiativas ou não-radiativas. A repopulação dos estados tripletos de maior energia pode ocorrer via diferentes processos, tais processos serão explicados em detalhes nas próximas sessões. Cabe salientar que o estado tripleto T_1 possui energia mais baixa que o correspondente S_1 dos estados singletos, isso devido à força de troca, que faz com que as partículas se comportem como se seu movimento

Capítulo 2 – Caracterização óptica de polímeros conjugados

fosse influenciado por uma força cujo sinal depende da orientação relativa de seus spins. (Resnick, 1979)

Após ser excitada, a molécula perde sua energia excedente com emissão ou não de fótons por diferentes mecanismos. Os mecanismos de interesse nesse trabalho são:

- Mecanismos radiativos: Fotoluminescência; Fluorescência atrasada e Fosforescência.
- Mecanismos não radiativos: Relaxação vibracional, Cruzamento intersistema e Cruzamento intersistema reverso.

O diagrama de Jablonski (fig. 2.1) ilustra esses mecanismos.

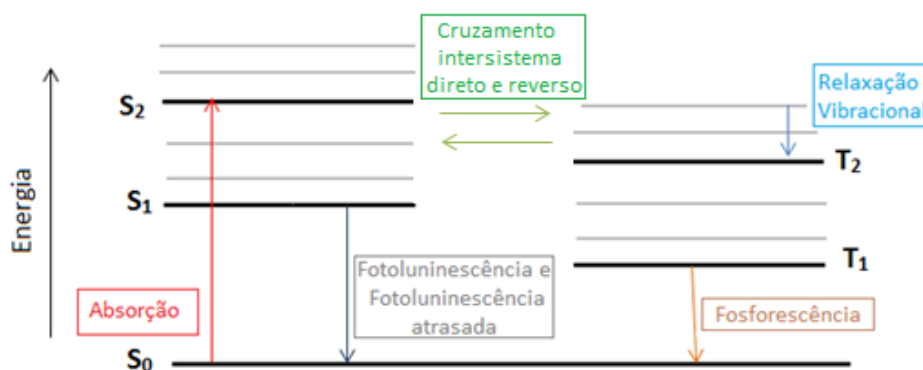


Figura 2.1 - O diagrama de Jablonski ilustra os processos físicos decorrentes da absorção fotônica por uma molécula. As linhas grossas representam os níveis eletrônicos e as finas os modos vibracionais. S₀ representa o estado fundamental singlete, S₁ e S₂ o primeiro e segundo estados excitados singletos, respectivamente. T₁ representa o primeiro estado excitado tripleto. Nesse diagrama estão representados mecanismos radiativos (Fotoluminescência; Fluorescência atrasada e Fosforescência) e mecanismos não radiativos (Relaxação vibracional, Cruzamento intersistema direto e reverso).

Os tempos característicos para cada um dos processos indicados na figura 2.1 estão representados na tabela abaixo (tabela 2.1).

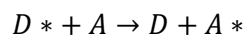
PROCESSO	TEMPO (s)
Absorção	$\sim 10^{-15}$
Relaxação vibracional	10^{-14} a 10^{-10}
Cruzamento intersistema	$\sim 10^{-9}$
Fotoluminescência	10^{-9} a 10^{-7}
Fosforescência	$\sim 10^{-3}$

Tabela 2.1 - Tempos característicos dos processos radiativos e não radiativos representados no Diagrama de Jablonski (fig. 2.1). (Valadares, 2008)

2.2 Processos intercadeia

Quando se estuda polímeros conjugados, a primeira aproximação feita é que uma molécula, constituindo um sistema unidirecional, não interage com suas vizinhas. Entretanto, dependendo do solvente em que as moléculas foram diluídas e da forma como foram depositadas na fabricação de filmes elas podem se empacotar tendo uma conformação característica que promova uma maior interação. As moléculas poliméricas são mantidas próximas por forças do tipo Van der Waals ou mesmo por forças mais efetivas. Essa proximidade entre as cadeias permite o surgimento de processos intercadeia, além dos processos intracadeia já discutidos. Dentre os processos intercadeia que competem com os processos intracadeia, podemos destacar a interação dipolo-dipolo, descrita no mecanismo Förster (J. W. Yu, 2006) e a migração por Hopping onde há uma interação entre as funções de onda de portadores permitindo uma troca de cargas entre moléculas.

O mecanismo Förster de transferência de energia excitônica ocorre entre moléculas de diferentes materiais e entre moléculas do mesmo material. É uma interação do tipo dipolo-dipolo, onde as moléculas devem estar relativamente próximas, com uma distância máxima delimitada pelo raio de Förster. Esse tipo de interação é mais observado em blendas poliméricas (sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros). Esse mecanismo se dá pela transferência de energia excitônica de uma molécula doadora no estado excitado para outra molécula aceitadora no estado fundamental. O esquema dessa interação de troca de energia é descrito abaixo,



onde D^* e D representam moléculas doadoras no estado excitado e no estado fundamental e A^* e A moléculas aceitadoras no estado excitado e no estado fundamental, respectivamente. Após a excitação óptica a cadeia excitada pode transferir energia para uma cadeia vizinha de maior conjugação (menor energia) de mesmo material ou de material diferente. Isso ocorre até que haja a transferência para uma molécula na qual a probabilidade de transição radiativa seja maior que a de transição não radiativa via mecanismo Förster. Dessa forma, ocorre a emissão de luz (ver fig. 2.2).

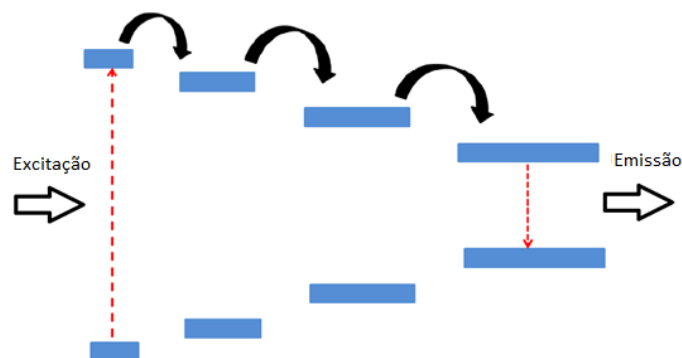


Figura 2.2 - Processo de transferência de energia pelo mecanismo Förster entre segmentos de diferentes tamanhos de conjugação. Segmentos de menor comprimento são associados com maiores energia. A transferência de energia ocorre entre cadeias vizinhas até que ocorra uma transição radiativa. (Valadares, 2008)

O transporte por *hopping* é uma combinação de tunelamento de carga e processos termicamente ativos entre sítios vizinhos. Esse mecanismo se dá pelo transporte de carga intercadeia, embora a mobilidade de elétrons e buracos intracadeia seja relativamente alta, conferindo uma alta probabilidade da ocorrência de processos dentro da mesma cadeia.

2.3 Absorção óptica - Conceito

Quando um fóton encontra uma molécula ele pode ser espalhado, ou seja, sua direção de propagação muda, ou pode ser absorvido, ou seja, sua energia é transferida para a molécula. A probabilidade relativa da ocorrência de cada processo é uma propriedade particular de cada molécula.

O espectro de absorção óptica de um polímero conjugado é composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e transições eletrônicas. Uma vez que os estados eletrônicos são acoplados com os estados vibracionais da molécula eles podem ser esquematizados através do diagrama de Franck-Condon (fig. 2.3). Como podemos observar na figura 2.3, podem existir transições puramente eletrônicas entre o estado singleto fundamental e o primeiro estado singleto excitado ($S_{0-0} \rightarrow S_{1-0}$) ou podem existir casos de transições envolvendo os modos vibracionais, como a transição mostrada nessa figura ($S_{0-0} \rightarrow S_{1-1}$). Portanto, os espectros de absorção fornecem informações sobre a configuração eletrônica dos estados singletos.

Os picos ou bandas com maior intensidade no espectro são provenientes de transições que possuem maior probabilidade de ocorrerem. Os espectros de absorção são em geral largos

Capítulo 2 – Caracterização óptica de polímeros conjugados

devido à grande distribuição de comprimentos de conjugação em sistemas poliméricos (filmes ou soluções), correspondendo à grande densidade de estados com diferentes energias.

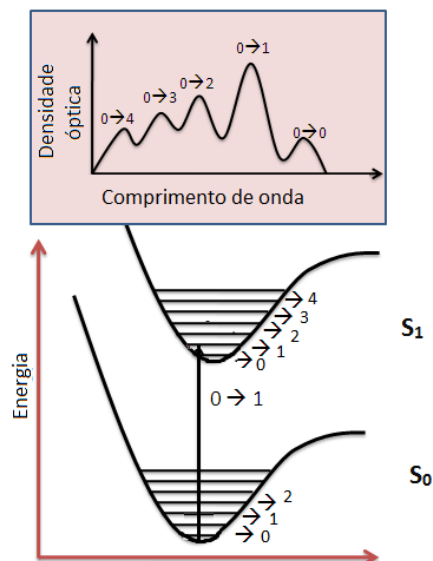


Figura 2.3 - Diagrama de Franck-Condon. Na parte superior da figura temos um espectro de absorção, onde o pico de maior intensidade, com o intuito de exemplificar, corresponde à transição $S_{0-0} \rightarrow S_{1-1}$.

O espectro de absorção óptica nos mostra as regiões de energias possíveis dentro da densidade de estados de um material polimérico e também nos fornece a energia E_g da banda proibida. O valor de E_g é obtido pelo ponto onde a reta tangente, na região de limiar do aumento de absorção (menor energia), corta o eixo de comprimento de onda como mostrado na figura 2.4. Em outras palavras, o espectro de absorção óptica mapeia a densidade de estados correspondente a toda gama de energia dos diversos segmentos conjugados das moléculas, seja em filme ou em solução.



Figura 2.4 - Método da tangente utilizado para determinação de E_g de uma amostra polimérica.

2.3.1 Absorção óptica - Técnica experimental

O espectrofotômetro utilizado para a obtenção dos espectros de absorção óptica nesse trabalho é o *Shimadzu UV 3600 Spectrophotometer*. Esse sistema mede a densidade óptica em função do comprimento de onda da luz que incide na amostra. A densidade óptica por sua vez é definida pela equação 1, abaixo, (Nogueira, 2008)

$$A = \log \frac{I_0}{I}, \quad (1)$$

onde I é a intensidade de luz após atravessar a amostra e I_0 a intensidade de luz incidente. Segundo a Lei de Beer, o decréscimo da intensidade dos fótons ao atravessar uma amostra de espessura x é dada pela equação 2, abaixo, (Nogueira, 2008)

$$I = I_0 e^{-\alpha x c}, \quad (2)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica e c a concentração de substância capaz de absorver luz.

2.4 Fotoluminescência - Conceito

As medidas de fotoluminescência (PL) se baseiam na análise da luz emitida por um material. Assim como na absorção óptica, na fotoluminescência utilizamos o diagrama Franck-Condon (fig. 2.5) para relacionar as transições eletrônicas com os picos e ombros presentes no espectro de emissão.

Uma vez excitados, os elétrons podem perder energia via processos não radiativos até alcançarem o nível de menor energia do estado S_1 (primeira banda excitada dos estados singletos). Após esse processo não radiativo, os elétrons podem sofrer transições radiativas de S_{1-0} para diferentes níveis vibracionais da banda fundamental. Na figura 2.5 observamos um espectro de emissão que é formado pelo pico relativo à transição radiativa $S_{1-0} \rightarrow S_{0-0}$ puramente eletrônica, além dos picos ou ombros vibrônicos, relativos às transições S_{1-0} para diferentes níveis vibracionais do estado S_0 envolvendo perda de energia. Para cada recombinação envolvendo um nível vibracional, certa quantidade de energia é perdida não-radiativamente, tal energia é dada pela diferença entre o nível vibracional e o nível puramente eletrônico.

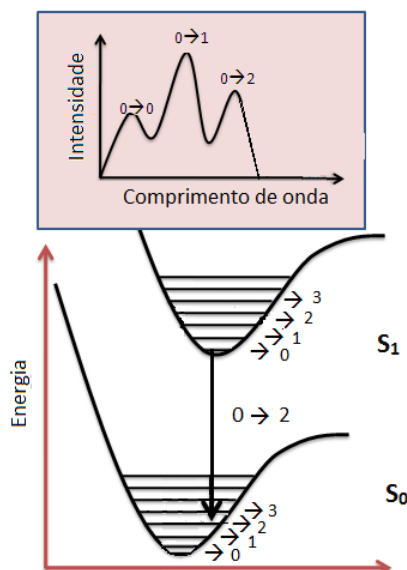


Figura 2.5 - Diagrama de Franck-Condon. Na parte superior da figura observamos um espectro de emissão e na parte inferior, com o intuito de exemplificar, uma transição envolvendo um nível vibracional ($S_{1-0} \rightarrow S_{0-2}$).

Como ilustrado na figura 2.2, moléculas de baixa conjugação (maior energia) transferem não-radiativamente sua energia para moléculas de maior conjugação (menor energia) até que a probabilidade de emissão radiativa destas seja maior que a probabilidade de transferir, pois moléculas de conjugação ainda maiores começam a escassear e representam, em número, uma quantidade bem menor com relação a toda distribuição de tamanhos. São, portanto, as moléculas de comprimento de conjugação relativamente maiores (menores energias) as responsáveis pela maioria das emissões em polímeros conjugados. Essas duas características, conjugação relativamente grande, e uma dispersão mais estreita com relação à variação de tamanhos conferem, respectivamente, ao espectro de emissão uma largura a meia altura menor, e um pico de emissão deslocado para maiores comprimentos de onda. Ocorre, portanto, uma separação em energia entre o pico de absorção e o pico de emissão que é chamada de Deslocamento Stokes e está ilustrada na figura 2.6.

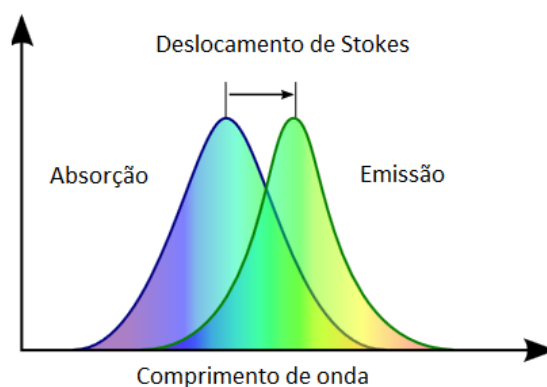


Figura 2.6 - Deslocamento Stokes de energia entre os picos dos espectros de absorção e de emissão.

2.4.1 Fotoluminescência - Técnica experimental

A fotoluminescência é a técnica espectroscópica mais utilizada no estudo das propriedades ópticas de materiais por sua versatilidade e simplicidade. Após a amostra polimérica ser excitada por um feixe de laser coletamos o espectro de emissão (intensidade de emissão *versus* comprimento de onda). A intensidade relativa de cada pico e/ou ombro presente no espectro está associada com a probabilidade com que cada transição pode ocorrer.

Neste trabalho utilizamos duas montagens experimentais diferentes para obter os espectros de emissão das amostras. Na primeira montagem, utilizamos um *Spectrofluorometer*, modelo *FluoroLog* da *Jobin-Yvon*, pertencente ao grupo de pesquisa do Prof. Andrew P. Monkman do Departamento de Física da Universidade de Durham, UK, grupo com o qual mantemos uma colaboração científica. Nesse equipamento as amostras foram excitadas por uma lâmpada ajustada no comprimento de onda de excitação em 337 nm, comprimento de onda que correspondente a uma região que as amostras utilizadas nesse trabalho absorvem. Em nosso laboratório, situado no departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizamos a técnica de PL com excitação feita por um laser de feixe contínuo (CW) na linha 375 nm, também dentro da região que nossas amostras absorvem. A emissão da amostra é coletada através de um mini-espectrômetro, modelo *Ocean Optics USB4000*. A figura 2.7 representa essa montagem experimental.

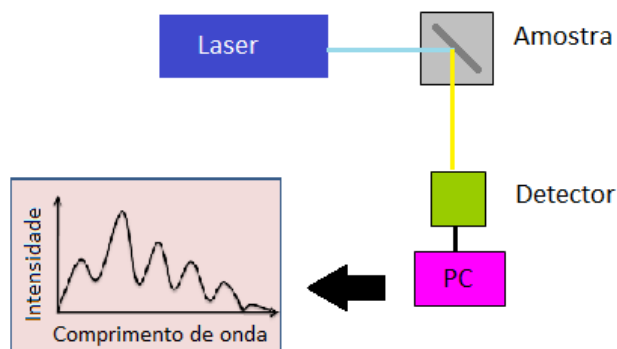


Figura 2.7 - Esquema simplificado da montagem experimental de fotoluminescência. Um feixe de laser incide em uma amostra dentro da câmara de um criostato, sob vácuo, ou envolta por um gás inerte. A emissão da amostra é coletada pelo detector.

2.5 Fluorescência resolvida no tempo - Conceito

As medidas de fotoluminescência podem ser realizadas no estado estacionário ou resolvidas no tempo. Medidas no estado estacionário são aquelas explicadas na seção 2.4. Nas medidas resolvidas no tempo nós utilizamos uma técnica onde o tempo de decaimento de

Capítulo 2 – Caracterização óptica de polímeros conjugados

cada fóton emitido é contabilizado individualmente. O tempo de decaimento de uma molécula é dado pelo tempo médio que essa molécula permanece no estado excitado até recombinar-se radiativamente, retornando para o estado fundamental. Devido ao fato de termos tempos de decaimento diferentes é necessário fazer uma contagem relativamente grande de decaimentos considerando o tempo de cada um deles. Neste processo contabilizamos fótons com tempos de decaimento variando desde tempos pequenos até tempos relativamente longos, criando uma curva de distribuição de tempos, mais conhecida como curva de decaimento temporal. A análise das curvas de decaimento temporal nos informa sobre os tempos característicos de processos intra ou intermoleculares que ocorrem em filmes ou soluções poliméricas. Ela também nos informa sobre a natureza das espécies que emitem, sobre a ocorrência de transferência de energia intra ou intermoleculares em sistemas doador/aceitador, ou ainda sobre a formação de complexos agregados, excímeros, exciplex e outros mecanismos de degradação. Essas informações, sendo complementadas pelas informações provindas da fotoluminescência no estado estacionário, constituem ferramentas muito valiosas na caracterização das propriedades ópticas e morfológicas de materiais, em particular, dos polímeros conjugados.

A taxa de recombinação de portadores no estado excitado para o estado fundamental em processos temporais pode ser descrita pela equação abaixo, (Lakowicz, 1999)

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(K_r + K_{nr})n(t), \quad (3)$$

onde $n(t)$ é o número de moléculas excitadas no tempo t , K_r é a taxa de emissão radiativa e K_{nr} é a taxa de emissão não radiativa. Integrando a equação 3 obtemos a evolução no tempo do número de moléculas no estado excitado $n(t)$ dada pela equação 4, (Lakowicz, 1999)

$$n(t) = n_0 \exp(-t/\tau), \quad (4)$$

onde n_0 é a população inicial de moléculas excitadas e τ o tempo de vida característico da espécie emissiva. Experimentalmente não observamos o número de moléculas excitadas $n(t)$, mas sabemos que esse número é proporcional à intensidade da fluorescência, $I(t)$.

Consequentemente, o tempo de vida de uma molécula será obtido ajustando a equação abaixo (eq. 5) a curva de decaimento temporal obtida experimentalmente, (Lakowicz, 1999)

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (5)$$

onde I_0 é a intensidade inicial da fluorescência. A equação 5 representa o caso de um decaimento monoexponencial, ou seja, onde há somente um processo radiativo responsável pela emissão. Entretanto, o mais provável de se observar em filmes e soluções poliméricos são casos multiexponenciais, onde o ajuste da curva de decaimento é dado pela soma de duas ou mais componentes temporais. Para um decaimento multiexponencial com n componentes a intensidade de fotoluminescência é representada pela equação abaixo,

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_{0i} \exp(-t/\tau_i). \quad (6)$$

2.5.1 Fluorescência resolvida no tempo - Técnica experimental

No laboratório de Semicondutores possuímos a técnica de fluorescência resolvida no tempo baseada no método de contagem de fótons únicos correlacionados temporalmente, *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC). A implementação dessa técnica constituiu um dos trabalhos desenvolvidos no laboratório no âmbito dessa dissertação. O método se baseia na correlação temporal dos fótons de excitação da amostra com os fótons emitidos pela amostra. Devido às curtas escalas de tempo da fluorescência, essas medidas requerem uma ótica e uma eletrônica sofisticadas.

Para estas medidas uma amostra é excitada com um pulso laser com largura de pulso de dezenas de picosegundos, e, portanto, mais curto que o tempo de decaimento da amostra. A contagem dos fótons emitidos é registrada via um detector APD ultra-rápido da *PICOQuant*, com tempo de resposta de 50 ps. Após um grande número de eventos de excitação-deteção, forma-se um histograma dos fótons detectados (fig. 2.8), que representa a curva de decaimento de fluorescência. Quanto maior o número de eventos melhor é a precisão da curva de decaimento, utilizamos nesse trabalho dados adquiridos até alcançar um máximo de 10 mil contagens no canal do pico.

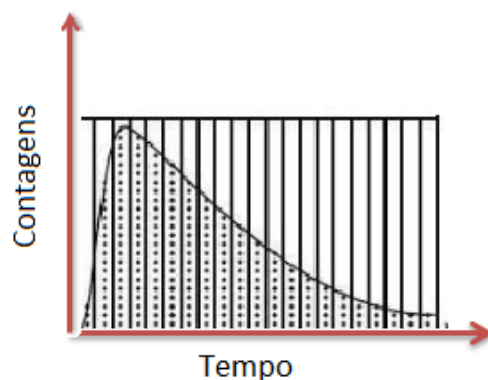


Figura 2.8 - Histograma dos fótons detectados após um grande número de eventos de excitação-deteção. (Guevara, 2010)

A figura 2.9 esquematiza a montagem experimental utilizada em nosso laboratório.

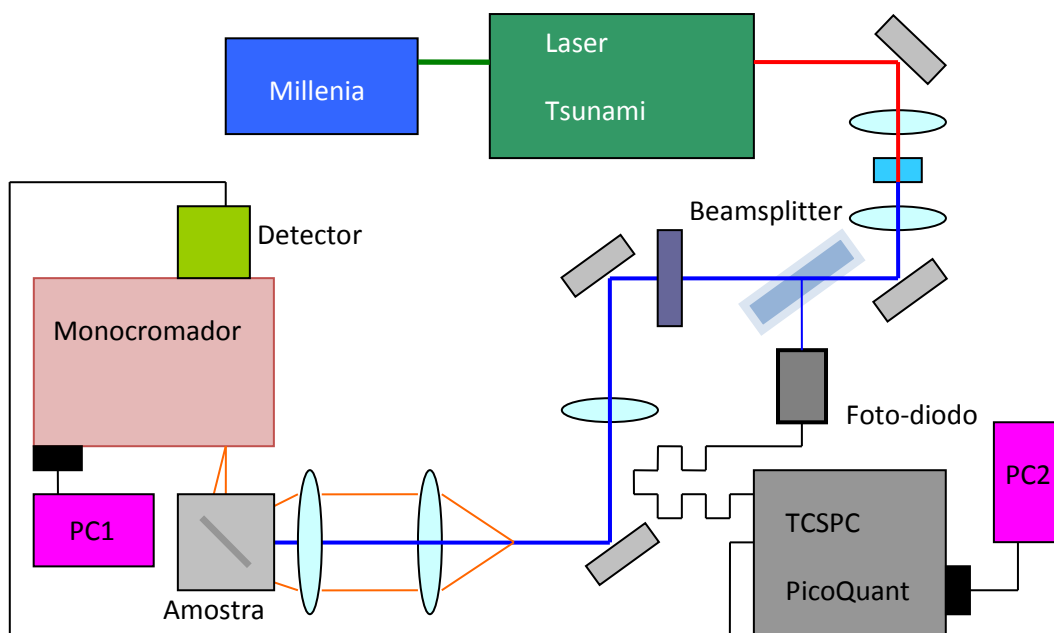


Figura 2.9 - Montagem experimental da fluorescência resolvida no tempo. Técnica baseada no método de contagem de fótons únicos correlacionados temporalmente, *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC).

Como fonte de excitação, utilizamos o laser pulsado *Tsunami*, laser de titânio-safira com frequência variável e taxa de repetição de 80 MHz, bombeado pelo laser modelo *Millenia*, ambos fabricados pela Spectra Physics. O feixe de laser pulsado possui emissão variável de 700 nm a 900 nm e após passar por um cristal dobrador de frequência podemos sintonizá-lo na região do ultravioleta ao azul. Em nossas medidas sintonizamos o laser na linha de 387 nm. O

feixe passa por um divisor de feixes (*Beamsplitter*) e uma parte, parte de mais baixa intensidade, é direcionada a um fotodiodo responsável por informar ao controlador *Pico Quant* o momento que a amostra foi excitada. A parte do feixe de maior intensidade excita a amostra. O feixe emitido pela amostra, após sua dispersão pelo monocromador, marca *Jobin-Yvon*, é direcionado ao detector ultra-rápido que informa ao sistema TCSPC o tempo, após a excitação da amostra, que o fóton emitido foi detectado. O intervalo de tempo entre a excitação e a detecção do fóton emitido corresponde assim ao tempo de recombinação do exciton gerado na amostra, compondo um evento do histograma da figura 2.8. Essas medidas também foram realizadas no laboratório pertencente ao grupo de pesquisa do Prof. Andrew P. Monkman. A técnica utilizada é a mesma e os detalhes dos equipamentos são: Laser de excitação de titânio-safira na linha 293 nm, monocromador *SpectraPro-2300i* e detector *Hamamatsu* modelo *R3809U-50*.

2.6 Fosforescência – Conceito

A fosforescência é uma transição radiativa entre o primeiro estado excitado tripleto (T_1) e o estado fundamental singleto (S_0) (ver fig. 2.1). Esse processo só é passível de ocorrer após um cruzamento intersistema (CIS) realizado pelos elétrons, processos no qual seus spins são invertidos devido ao acoplamento spin-órbita, permitindo assim, a migração dos elétrons para os estados tripletos. Após se encontrarem nos estados excitados tripletos eles sofrem transições não radiativas até atingirem o estado tripleto de menor energia e então recombinaem emitindo fótons. Como o spin do elétron sofre uma mudança de multiplicidade, a emissão fosforescente ocorre com um tempo de vida significativamente maior que o da fluorescência (ver tab. 2.1). Como foi dito anteriormente, as energias dos estados excitados tripletos são relativamente menores que a dos seus correspondentes singletos, conseqüentemente, a emissão fosforescente ocorre em uma região de menor energia no espectro eletromagnético.

A fosforescência é observada somente sob condições especiais, pois processos não radiativos, dentre os estados tripletos, possuem uma taxa de ocorrência relativamente alta. Uma dessas condições envolve a temperatura do material, quando as moléculas estão sob condições de alta vibração (alta temperatura) os decaimentos não radiativos são favorecidos face à fosforescência. Outra condição necessária para observar-se a fosforescência é a retirada de todo o oxigênio da amostra. Em condições normais, as moléculas de oxigênio que se encontram difundidas dentro da amostra polimérica encontram-se no estado fundamental tripleto. Esse procedimento é chamado de degasagem e faz-se necessário, pois os estados tripletos presentes na amostra podem interagir com os estados tripletos do oxigênio, favorecendo o mecanismo de aniquilação tripleto-tripletto (seção 2.7.1), ao invés de decaírem

emitindo luz fosforescente. A técnica experimental utilizada para detectar a emissão fosforescente é a mesma utilizada para detectar a emissão da fluorescência atrasada, tal técnica será explicada na sessão 2.7.4.

2.7 Fluorescência atrasada - Conceito

A fluorescência atrasada (FA) é um processo radiativo no qual a emissão é muito similar à emissão da fluorescência regular (ocorrem na mesma faixa do espectro eletromagnético), pois ambas as fluorescências advém do decaimento do elétron no estado singleto excitado de mais baixa energia (S_1) para o estado singleto fundamental (S_0). Outra característica da FA é o longo tempo de recombinação dos excitons quando comparado com o tempo de vida dos excitons na fluorescência regular. Um dos motivos desse tempo de vida longo dos excitons na FA é devido ao fato dos elétrons nos estados singletos excitados sofrerem uma inversão de spin e passarem para os estados tripletos através de um cruzamento intersistema (CIS). Os elétrons permanecem nesses estados tripletos por um período de tempo antes de retornarem para os estados singletos excitados, via um processo CIS reverso. Somente após reconverterem-se aos estados singletos estes elétrons irão se recombinar emitindo fótons. O que, portanto, confere a eles um tempo de vida relativamente mais longo do que aquele proveniente das recombinações diretas dentro dos estados singletos. A reconversão para os estados singletos excitados, devido ao CIS reverso, pode originar-se de duas maneiras distintas: aniquilação de estados tripletos par a par, ou através de um efeito térmico. Ambos induzem uma maior população de excitons nos estados tripletos excitados T_n de maiores energias, viabilizando o CIS reverso (ver fig. 2.10). Esses dois mecanismos são chamados, respectivamente, de aniquilação tripleto – tripleto e mecanismo termicamente ativado.

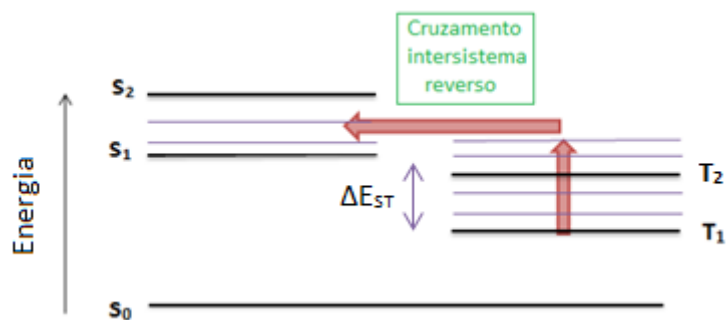


Figura 2.10 - Diagrama que ilustra o processo de elétrons adquirindo energia e passando do estado tripleto fundamental (T_1) para estados tripletos excitados (T_n), viabilizando o cruzamento intersistema (CIS) reverso. As linhas grossas representam os níveis eletrônicos e as finas os modos vibracionais de estados singletos e tripletos. ΔE_{ST} representa o *gap* de energia entre o primeiro estado excitado singlete (S_1) e o primeiro estado excitado tripleto (T_1).

Outra possibilidade para a formação de fluorescência atrasada é devida ao processo de aniquilação singleto-singleto. Dois estados singletos excitados (S_1) interagem resultando num estado singlete altamente energético e num estado singlete fundamental. Até haver a recombinação, os excitons permanecem um longo tempo em estados excitados, tendo assim, um tempo de vida relativamente maior, conferindo a esse processo características de fluorescência atrasada (FA).

Portanto, a fluorescência atrasada pode advir de três mecanismos distintos, são eles:

- Aniquilação Tripleto-Tripleto;
- Mecanismo termicamente ativado;
- Aniquilação Singleto-Singlete.

2.7.1 Aniquilação Tripleto – Tripleto

A aniquilação tripleto-tripletto ocorre quando o tempo de vida dos estados tripletos dos excitons é longo o suficiente para que haja o encontro entre essas espécies. Dessa forma, dois excitons excitados no estado tripleto (T_n^*), provenientes dos estados singletos via um cruzamento intersistema, terão uma probabilidade não nula de colidirem e de se aniquilarem. Desse processo de aniquilação nove possíveis estados de igual probabilidade podem ser formados com uma distribuição em três subgrupos distintos, dada por:



onde $*A^3$ representa um estado tripleto excitado, $*A^5$ um estado quinteto excitado, $*A^1$ um estado singleto excitado e A^1 um estado singleto fundamental. De acordo com essa estatística, somente $1/9$ de estados singletos excitados são produzidos a partir da aniquilação tripleto – tripleto. Essa baixa taxa de produção de singletos excitados é aumentada quando consideramos, por exemplo, que estados quintetos tem alta probabilidade de decair em duas moléculas de estados tripletos, o que acarreta na realização de novos processos de ATT. (J. Zhao, 2011) É importante ressaltar que o único caso de interesse nesse trabalho é o que resulta em estados singletos excitados (eq. 7.c), pois ele é o único processo que origina a fluorescência atrasada.

A variação temporal da concentração de estados tripletos na molécula é dada pela equação 8,

$$d[T]/dt = G_T - (K_{nr} + K_r)[T] - K_{ATT}[T]^2 \quad , \quad (8)$$

onde $[T]$ denota a concentração de tripletos, G_T é taxa de geração de estados tripletos, K_r a taxa de decaimento radiativo dos estados tripleto, K_{nr} a taxa de decaimento não radiativo e K_{ATT} a constante de aniquilação bimolecular tripleto-tripletos. A equação 8 e todas as equações abaixo presentes nessa seção decorrem das referências (D. Hertela, 2001), (Bässler, 2002) e (V. Jankus, 2013). A partir da equação 8, podemos concluir que o segundo e o terceiro termo competem, entre si, uma vez que estados tripletos serão consumidos por decaimentos radiativos ou não radiativos, ou, via aniquilação tripleto-tripletos.

O regime de excitação laser da molécula pode ser classificado em dois casos, regime de baixa intensidade de excitação e regime de alta intensidade de excitação. No regime de baixa intensidade de excitação, podemos inferir que,

$$K_{ATT}[T]^2 \ll (K_{nr} + K_r)[T] \quad , \quad (9)$$

uma vez que poucos estados tripletos são formados e conseqüentemente haverá poucos tripletos disponíveis para o processo de aniquilação. No segundo caso, regime de alta intensidade de excitação, podemos inferir que,

$$K_{ATT}[T]^2 \gg (K_{nr} + K_r)[T] \quad , \quad (10)$$

uma vez que muitos estados tripletos são formados e conseqüentemente a probabilidade de haver colisão entre eles é grande, resultando em uma alta taxa de aniquilação tripleto – tripleto. Considerando essas duas situações, podemos deduzir que sob o regime de baixa intensidade de excitação o termo que domina na equação 8 é o termo $(K_{nr} + K_r)[T]$, ou seja, a concentração de tripletos varia linearmente com a intensidade de luz. No regime de alta intensidade de excitação, ao contrario, o termo $K_{ATT}[T]^2$ na equação 8 torna-se dominante, isto é, a concentração de tripletos aumenta quadraticamente com a intensidade de excitação.

No regime de baixa intensidade de luz $K_{ATT}[T] \ll (K_{nr} + K_r)[T]$ espera-se, portanto, um comportamento da concentração de estados tripletos do tipo exponencial decrescente no tempo dado pela equação 11,

$$[T(t)] = [T_0]e^{-(K_{nr}+K_r)t} \quad (11)$$

No regime de alta intensidade de luz $K_{ATT}[T] \gg (K_{nr} + K_r)[T]$, o comportamento esperado da concentração de estados tripletos seria dado pela equação 12,

$$[T(t)] = \frac{[T_0]}{(1 + K_{ATT}[T_0]t)} \quad (12)$$

onde $[T_0]$ representa a concentração de estados tripletos no tempo igual a zero.

Como a intensidade da fluorescência atrasada depende primordialmente dos processos de ATT, podemos, em primeira aproximação dizer que,

$$I_{FA} \sim \int_0^{\infty} K_{ATT} [T(t)]^2 dt \quad (13)$$

sendo $[T(t)]$ a concentração dos estados tripletos dependente do tempo que pode ser dado pela equação 11 ou pela equação 12. Teremos, então, para o caso de baixa intensidade de luz,

$$I_{FA} \sim \int_0^{\infty} K_{ATT} ([T_0]e^{-(K_{nr}+K_r)t})^2 dt = \frac{K_{ATT}[T_0]^2}{2(K_{nr}+K_r)} \quad (14)$$

e, para o caso de alta intensidade de luz,

$$I_{FA} \sim \int_0^{\infty} K_{ATT} \left(\frac{[T_0]}{(1 + K_{TTA}[T_0]t)} \right)^2 dt = \frac{K_{ATT}[T_0]^2}{K_{ATT}[T_0]} = [T_0], \quad (15)$$

A partir da análise das equações 14 e 15 chegamos as seguintes conclusões:

- Para o regime de baixa intensidade de excitação laser, a intensidade de emissão da FA deve apresentar uma dependência quadrática com a concentração de estados tripletos;
- Para o regime de alta intensidade de excitação laser, a intensidade de emissão da FA deve apresentar uma dependência linear com a concentração de estados tripletos.

A concentração de estados tripletos $[T_0]$ no instante inicial, por sua vez, depende linearmente da potência de excitação laser (P_{Laser}). Isto implica que no regime de baixa intensidade de excitação laser temos,

$$I_{FA} \sim P_{Laser}^2, \quad (16)$$

e, no regime de alta intensidade de excitação laser,

$$I_{FA} \sim P_{Laser}. \quad (17)$$

As equações 16 e 17 representam, respectivamente, assinaturas para o mecanismo de ATT nos regimes de baixa e de alta intensidade de excitação laser, permitindo uma comparação direta com resultados experimentais.

2.7.2 Mecanismo termicamente ativado

O mecanismo termicamente ativado, conhecido como TADF (*Thermally Activated Delayed Fluorescence*) ou *E-Type Delayed Fluorescence* é um mecanismo intramolecular gerador de FA. Esse mecanismo se baseia na ocupação dos níveis tripletos vibracionais e eletrônicos de maior energia por ativação térmica seguido de processos CIS reversos de forma a converter estados tripletos excitados em estados singletos excitados, que posteriormente irão se recombinar radiativamente. Logo, a TADF é um processo significativo quando a formação de estados tripletos é relativamente alta. (Santos, 2008) (F. B. Dias, 2013)

Esse mecanismo é inversamente proporcional ao *gap* de energia entre o primeiro estado tripleto fundamental (T_1) e o primeiro estado singleto (S_1). Esse *gap* de energia é denominado ΔE_{ST} (ver fig. 2.10). Dessa forma, materiais que possuem ΔE_{ST} relativamente pequeno possibilitarão uma maior reconversão tripleto-singleto por TADF. Este processo também se relaciona com a temperatura da amostra, pois quanto maior a temperatura maior a ocupação de estados tripletos de maior energia e, conseqüentemente, maior a probabilidade de reconversão para os estados singletos excitados via os processos CIS reversos. A assinatura experimental do mecanismo TADF é a dependência linear da intensidade integrada da emissão FA com a intensidade do laser excitador, (F. B. Dias, 2013) diferentemente do mecanismo ATT que apresenta uma dependência quadrática quando a amostra está submetida ao regime de baixa intensidade de excitação laser. No caso do regime de alta intensidade de excitação o mecanismo de ATT (item anterior) também apresenta um comportamento linear da intensidade integrada da emissão FA com a intensidade do laser excitador.

A descoberta desse processo representou um grande avanço para o desenvolvimento dos dispositivos *OLED's*, devido ao fato de se tratar de um processo inteiramente intramolecular, e não havendo por isso qualquer limitação na eficiência do processo de reconversão, ou seja, em teoria pode-se alcançar a reconversão da totalidade dos tripletos formados. Essa total reconversão de estados tripletos acarreta no aumento da emissão $S_1 \rightarrow S_0$ e conseqüentemente aumenta-se a eficiência do dispositivo. (F. B. Dias, 2013)

2.7.3 Aniquilação singleto – singleto

A aniquilação singleto-singleto (ASS), também conhecido como *Geminate pair recombination*, é o único mecanismo gerador de fluorescência atrasada que não envolve os estados tripletos. A ASS é um processo intermolecular e constitui um processo análogo ao mecanismo de ATT, envolvendo a fusão de excitons no estado singleto excitados e, portanto, necessita de alta concentração desses estados para ocorrer.

Em um regime de alta intensidade de excitação, dois excitons singletos excitados interagem e produzem um estado singleto altamente excitado e um estado singleto fundamental. Podemos visualizar esse processo no esquema abaixo, (Swenberg, 1999)



onde S_1 representa o primeiro estado singleto excitado, S_n^* ($n \geq 1$) um estado singleto altamente energético e S_0 um estado singleto fundamental. Esse estado altamente excitado

pode converter-se em S_1 e depois decair para o estado fundamental, como no esquema abaixo,



onde $h\nu$ representa a energia do fóton emitido. O estado altamente excitado pode, eventualmente, ionizar-se, como ilustrado abaixo, constituindo uma perda da emissão de dois fótons a cada par singleto-singleto formado.



A variação temporal da população de estados singletos na molécula é dada pela equação 21,

$$d[S]/dt = G_S - \alpha_0[S] - \gamma_{ASS}[S]^2, \quad (21)$$

onde G_S é a taxa de geração de estados singletos, α_0 é a constante de decaimento do estado singleto e γ_{ASS} é a constante bimolecular de aniquilação singleto-singleto.

Cabe salientar que há uma dificuldade em distinguir-se a FA advém do mecanismo ATT ou ASS devido à similaridade entre esses dois processos. Uma maneira de distinguir entre um mecanismo e outro é aplicando-se um campo elétrico na amostra. Estados tripletos não respondem ao campo elétrico eficientemente enquanto pares geminados singletos sim. (Bässler, 2002) Outra maneira de diferenciar é analisando se a FA e a fosforescência se correlacionam. Sendo a FA proveniente de um mecanismo de ATT ela competirá efetivamente pela aniquilação dos estados tripletos, induzindo uma emissão fosforescente cada vez menos intensa. (Bässler, 2000)

De acordo com resultados experimentais, (B. Schweitzer, 1999) o mecanismo ASS foi investigado utilizando-se amostras de filmes de MeLPPP (poly-para-phenyl- ene), onde a intensidade de emissão de FA variava linearmente com a potência do laser. Sendo esta referência uma das poucas que realmente evidenciou o mecanismo ASS, assumiremos neste trabalho que a inclinação 1 é uma característica desse mecanismo.

2.7.4 Síntese dos mecanismos geradores de Fluorescência Atrasada

Com o intuito de facilitar a análise do mecanismo gerador de Fluorescência atrasada nos polímeros conjugados foi construída a tabela 2.1 mostrando as assinaturas experimentais que cada mecanismo possui. Todos os comportamentos expostos na tabela são baseados em análises teóricas ou em resultados experimentais encontrados na literatura e foram explicados em detalhes nas sessões 2.7.1, 2.7.2 e 2.7.3.

	Comportamento com relação à temperatura	Comportamento com relação à variação da Potência do laser de excitação	Comportamento com relação ao ΔE_{ST}
Aniquilação Tripleto-Tripleto (ATT)	Desconhecido	A inclinação do gráfico das áreas dos espectros de FA <i>versus</i> Potência do laser possui mudança de inclinação de 2 para 1.	Desconhecido
Mecanismo Termicamente ativado (TADF)	A intensidade de FA aumenta com o aumento da temperatura.	A inclinação do gráfico das áreas dos espectros de FA <i>versus</i> Potência do laser possui inclinação 1.	A intensidade de FA aumenta com a diminuição do ΔE_{ST} .
Aniquilação Singleto-Singleto (ASS)	Desconhecido	A inclinação do gráfico da área dos espectros de FA <i>versus</i> Potência do laser possui inclinação 1.	Desconhecido

Tabela 2.1 – Comportamentos observados experimentalmente por cada mecanismo gerador de Fluorescência Atrasada.

2.7.5 Fosforescência e Fluorescência atrasada - Técnica experimental

Os espectros de fluorescência atrasada e fosforescência são obtidos através da montagem experimental esquematizada abaixo (fig. 2.11), pertencente ao grupo de pesquisa do Prof. Andrew P. Monkman.

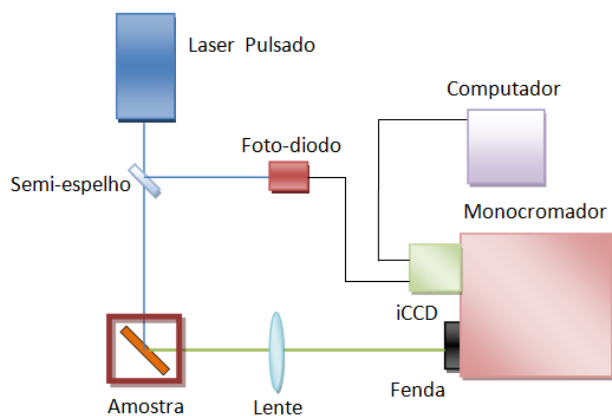


Figura 2.11 - Montagem experimental que possibilita a obtenção dos espectros de fluorescência atrasada e fosforescência.

Um feixe de laser pulsado, laser de Nitrogênio na linha 337 nm e frequência de 10 Hz, incide em um semi-espelho e parte do feixe é direcionado para um foto-diodo e a outra parte direcionado para amostra, para excitá-la. A função do foto-diodo é de servir como gatilho para avisar a emissão do pulso de laser e acionar a iCCD (*intensified Charge-Coupled Device*). Com a chegada da informação do foto-diodo que o pulso laser foi emitido a iCCD, modelo *Stanford Computer Optics*, não necessariamente se abre para a leitura do sinal. Ela pode ser previamente programada para manter sua porta fechada (*shutter*) por um tempo de espera determinado (*time delay*) antes de coletar o sinal emitido da amostra. A intensidade da fotoluminescência atrasada dependerá essencialmente desse *time delay* e que constitui o ponto central dessa técnica experimental. A quantidade de tempo que a iCCD permanece integrando o sinal emitido após ser aberta é outro parâmetro de controle da medida e é igualmente determinado via software da iCCD. Todo o processo de espera, abertura e medida devem ocorrer entre um pulso e outro do laser, por essa razão necessita-se de um laser pulsado com uma taxa baixa de repetição (10 Hz), ou seja, cada pulso será enviado após 0.1 segundos do pulso anterior. Esse tempo pode ser considerado infinitamente grande face aos tempos envolvidos para a emissão da fluorescência atrasada, que variam de dezenas de nanosegundos a décimos de milissegundos. Após a amostra ser excitada e emitir fótons, os fótons são dispersos pelo monocromador, com 20 cm de caminho óptico, e obtém-se um espectro de emissão da amostra. Esse espectro é similar ao obtido na técnica de PL, um espectro de intensidade de emissão por comprimento de onda, mas, nessas medidas, temos o controle do tempo em que os fótons foram coletados após a excitação da amostra e quanto tempo durou essa coleta.

Assim, os parâmetros importantes nessas medidas de fotoluminescência atrasada, introduzidos via *software de controle* são:

- *Time Delay*: é o tempo de espera que começa a ser contado a partir do momento que o foto-diodo acusa o recebimento do pulso laser até a abertura do *shutter* da iCCD;
- Tempo de integração: é o tempo que o detector permanece coletando os fótons emitidos pela amostra;
- Número de *Frames*: é o número de vezes que serão coletados os fótons emitidos pela amostra em um dado tempo de integração;
- Voltagem: é a tensão de amplificação no sinal;
- *Slit*: é o tamanho, em mm, da abertura da fenda do monocromador.

2.8 Eficiência quântica de emissão – Conceito

A eficiência quântica de emissão (Φ), conhecida pela sigla em inglês por PLQY (*Photoluminescence Quantum Yield*), é a contagem de fótons emitidos por uma amostra polimérica sobre a contagem de fótons absorvidos por essa, (J. C. de Mello, 1997)

$$\Phi = \frac{\text{Número de fótons emitidos pela amostra}}{\text{Número de fótons absorvidos pela amostra}} \quad (22)$$

A eficiência quântica de emissão é um parâmetro importante, uma vez que seu valor permite a determinação do material mais apropriado para agir como meio ativo em dispositivos ópticos eletrônicos. Os valores de Φ permitem igualmente estimar efeitos de transferência de energia excitônica, pois permite a análise da taxa de transferência de energia de um polímero doador para um polímero aceitador em amostras poliméricas.

2.8.1 Eficiência quântica de emissão - Técnica experimental

As medidas de PLQY são realizadas com o uso de uma esfera integradora, *LabSphere*, revestida interiormente por um material branco fabricado com Sulfato de Bário (Spectrafect[®]) capaz de refletir quase 100% dos fótons incidentes em seu interior. As medidas de PLQY são feitas em três passos: primeiro incidimos o laser diretamente na amostra que se encontra dentro da esfera (fig. 2.12.a), obtemos então o espectro de emissão primária da amostra (E_i) e o espectro primário do laser (L_i), correspondendo à luz laser que não foi absorvida pelo material polimérico. Em segundo, o laser é incidido na esfera integradora com a amostra deslocada da linha direta do laser (fig. 2.12.b), obtemos então, o espectro de emissão secundário da amostra (E_0) e o espectro secundário do laser (L_0). Neste caso o espectro

secundário L_0 do laser apresenta uma intensidade relativamente maior do que L_i , pois sua absorção pelo filme polimérico se dá somente via a incidência de feixes secundários do laser refletidos na parede da esfera. Por último, incidimos o laser na esfera integradora vazia (fig. 2.12.c) para obtermos o espectro puro do laser (L_e). Nas medidas realizadas nesse trabalho utilizamos como fonte de excitação um laser de feixe contínuo na linha de 375 nm. A detecção da luz emitida pelo filme polimérico e do feixe laser através do bocal de saída da esfera integradora é feita por uma CCD não-refrigerada acoplada à saída de um espectrômetro de 15 cm da marca *Oriel/Newport*.

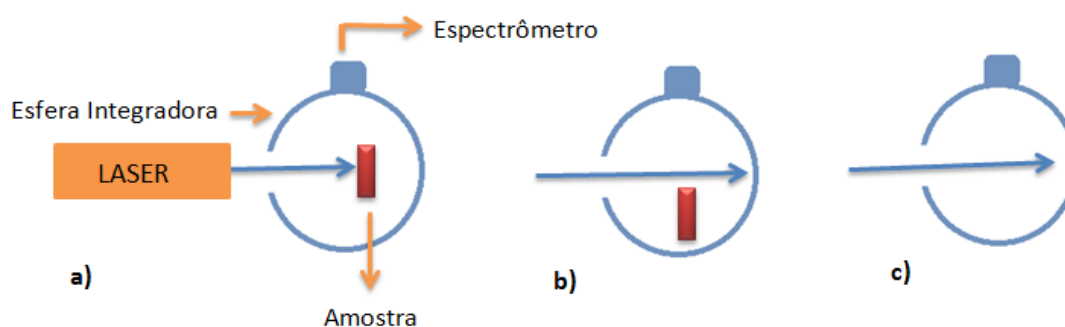


Figura 2.12 - Ilustração da montagem utilizada para obtenção dos valores de eficiência quântica de emissão de amostras poliméricas. As medidas são realizadas em três passos: a) incide-se o laser diretamente na amostra que se encontra dentro da esfera b) incide-se o laser na esfera integradora com a amostra deslocada da linha direta do laser c) incide-se o laser na esfera integradora vazia.

Após a obtenção de todos os espectros de emissão da amostra e do laser, integramos a área de cada espectro e utilizamos as equações abaixo para obter o valor de Φ ,

$$A = \frac{L_0(\lambda) - L_i(\lambda)}{L_0(\lambda)}, \quad (23)$$

$$\Phi = \frac{E_i(\lambda) - (1-A) E_0(\lambda)}{L_e(\lambda)A}, \quad (24)$$

onde A representa a absorção da amostra, Φ a eficiência quântica de emissão, E_i e E_0 a área do espectro de emissão, respectivamente, primária e secundária da amostra, L_i , L_0 e L_e , os respectivos espectros de emissão do feixe laser nas condições primária, secundária e do laser puro.

Capítulo 3: Fabricação de amostras

Nesse trabalho foram estudados dois materiais, o polímero conjugado P3HT, *Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)* e o copolímero conjugado F8T2, *Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*, ambos materiais comercializados e adquiridos da Sigma-Aldrich. Esses materiais foram escolhidos devido à presença do átomo de Enxofre em seus monômeros, como pode ser observado na figura 1.3. A magnitude da interação spin-órbita cresce com Z^2 , onde Z representa o número atômico, ou seja, os efeitos spin-órbita são mais significantes em átomos mais pesados. Dessa forma, a presença do Enxofre poderia permitir a observação de uma emissão fosforescente nas amostras, pois após induzido o acoplamento spin-órbita a migração dos elétrons para os estados tripletos torna-se permitida.

Foram fabricadas amostras de F8T2 em solução em diferentes solventes. A escolha do solvente é um aspecto importante na fabricação de amostras, pois, por exemplo, a utilização de um solvente não adequado pode gerar agregação das cadeias poliméricas. Escolhemos três solventes com diferentes polaridades: Tolueno ($C_6H_5-CH_3$), Clorobenzeno (C_6H_5Cl) e Cicloexanona ($C_6H_{10}O$). Dentre esses solventes, o Tolueno é o menos polar, o Clorobenzeno o intermediário e o Cicloexanona o mais polar. Todas as soluções foram fabricadas a partir da diluição de uma solução inicial de F8T2 com concentração de 4.0 mg/mL em Tolueno. Diluímos essa solução em 100, 1000 e 10000 vezes obtendo soluções de 0.04, 0.004 e 0.0004 mg/mL como indicado nos rótulos dos frascos de solução mostrados na Fig. 3.1. Para garantir à homogeneidade da mistura todas as soluções foram deixadas sobre a agitação magnética por pelo menos 24 hs.

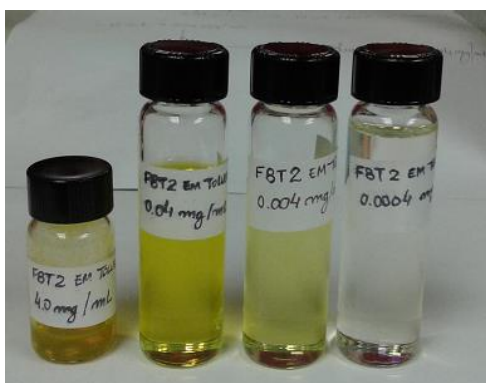


Figura 3.1 – Soluções de F8T2 em Tolueno em diferentes concentrações.

As medidas de FA feitas nas amostras em solução foram realizadas com o uso de um aparato especial de quartzo, cujo desenho esquemático está mostrado na figura 3.2. Na extremidade esquerda do aparato encontra-se a cubeta com faces paralelas onde a solução

degasada final permanecerá para procedermos com as medidas ópticas. O processo de degasagem da amostra consiste da retirada total das moléculas de oxigênio difundidas na solução polimérica.

Para início da degasagem, a solução polimérica é gotejada dentro do bulbo (ver fig. 3.2). Inserimos o bulbo contendo a solução em um recipiente repleto de nitrogênio líquido, cobrindo-o inteiramente até que a solução polimérica congele completamente. Retiramos o bulbo do recipiente contendo nitrogênio líquido e enquanto a solução permanece congelada ligamos a bomba de vácuo que estará conectada ao aparato via o tubo de conexão com a bomba de vácuo. Após finalizarmos o processo de vácuo, aquecemos gradualmente a solução congelada tornando-a líquida novamente. Nesse momento, é possível observamos a liberação de bolhas pela solução, indicando a saída do gás oxigênio que se encontrava difundido na solução. Esse gás de oxigênio liberado da solução ocupará o volume restante do aparato que se encontra em vácuo. Congelamos novamente a solução, refazemos o processo de vácuo e aquecemos gradualmente a solução até uma nova liberação do gás de oxigênio da solução para o espaço restante do aparato em vácuo. Repetindo essa sequência de ações por três vezes seguidas, a solução ao se descongelar pela última vez conterá um volume de oxigênio muito ínfimo ou inexistente. Transferimos a solução degasada para a cubeta de quartzo simplesmente virando o aparato e então, medidas ópticas podem ser realizadas na amostra.

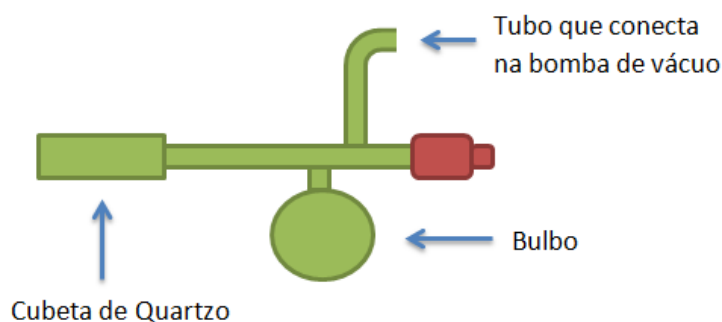


Figura 3.2 – Figura esquemática para representar a cubeta utilizada na realização das medidas de FA nas amostras em solução.

Uma blenda contendo 50% de solução de F8T2 com concentração de 4.0 mg/mL em Tolueno e 50% de solução de Zeonex[®] com concentração de 170 mg/mL em Tolueno foi fabricada. Essa mistura relativamente viscosa permaneceu em aquecimento, sob agitação magnética, por mais de 5 horas até atingir a homogeneidade necessária para procedermos na fabricação de filmes relativamente espessos. O Zeonex[®] é um material plástico translúcido que não prejudica a absorção e a emissão do polímero. A solução em Zeonex[®] é utilizada para

reproduzimos um sistema final pouco concentrado, mas efetivamente espesso. A emissão de FA e de fosforescência em polímeros é pouco intensa, de forma que se fizéssemos um filme relativamente fino com a solução polimérica de baixa concentração sem o Zeonex® não conseguiríamos um sinal intenso o suficiente para ser detectado pelo sistema experimental.

A solução de F8T2 em Zeonex® foi depositada sobre um substrato de quartzo pela técnica *spin-coating*. Essa técnica está esquematizada na figura 3.3 abaixo,

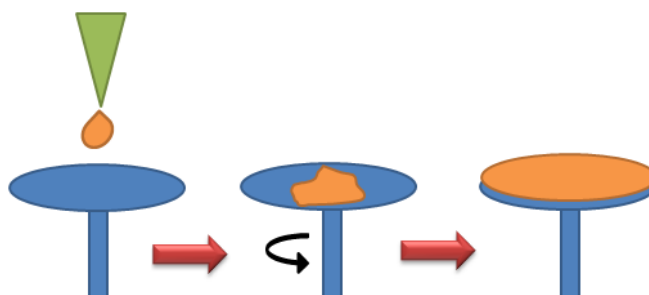


Figura 3.3 – Esquema ilustrativo da fabricação de filmes poliméricos através da técnica *spin-coating*.

O primeiro passo é gotejar a solução polimérica sobre o substrato que se encontra fixo sobre uma base giratória com controle de velocidade e tempo. Em seguida a placa começa a girar e a solução polimérica se espalha uniformemente por todo o substrato. Para fabricação do filme de F8T2 em Zeonex® foi utilizada uma velocidade de giro de 1000 rpm durante 60 s.

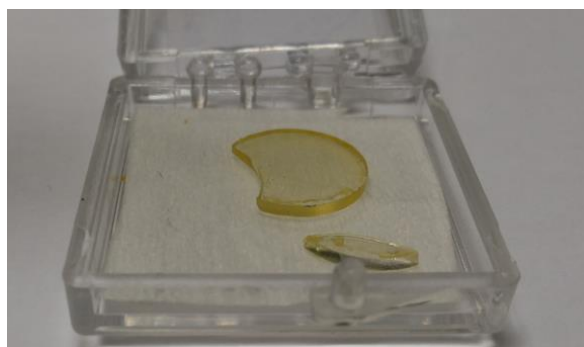


Figura 3.4 – Filme de F8T2 em Zeonex® sobre um substrato de quartzo, fabricado através da técnica de *spin-coating*.

Com o polímero P3HT foram fabricadas duas amostras, uma em solução e uma em filme. A amostra em solução utilizada nas medidas experimentais possuía uma concentração de 0.0045 mg/mL em Clorofórmio (CHCl_3) e foi fabricada a partir da diluição de 100 vezes de uma solução inicial de concentração de 0.45 mg/mL em Clorofórmio (mostrada na fig. 3.5).



Figura 3.5 – Solução de P3HT em Clorofórmio com concentração de 0.45 mg/mL.

A amostra em filme de P3HT foi fabricada a partir de uma solução contendo 50% de solução de P3HT com concentração de 4.3 mg/mL em Tolueno e 50% de solução de Zeonex[®] com concentração de 170 mg/mL em Tolueno. A fabricação do filme de P3HT em Zeonex[®] foi realizada utilizando a técnica de *spin-coating* com uma velocidade de giro de 1000 rpm durante 60 s.



Figura 3.6 – Filme de P3HT em Zeonex[®] sobre um substrato de quartzo, fabricado através da técnica de spin-coating.

Capítulo 4: Resultados e discussões

Como foram apresentadas no capítulo anterior, as amostras utilizadas nesse trabalho são amostras em solução e amostras em filme de dois materiais diferentes. Os resultados e discussões de medidas referentes a cada polímero estão separados em duas seções. O foco desse trabalho é analisar qual o mecanismo gerador de fluorescência atrasada em amostras de F8T2 e em amostras de P3HT. As caracterizações destas amostras foram realizadas segundo as técnicas ópticas expostas no capítulo 2.

4.1 Resultados e discussões amostras F8T2

4.1.1 Amostras F8T2 em solução

As primeiras análises realizadas nesse trabalho foram medidas de fotoluminescência e de absorção (ver fig. 4.1). Utilizamos amostras em solução fabricadas com três solventes distintos com o intuito de analisar qual o melhor dentre eles para o polímero F8T2. Escolhemos três solventes distintos: Tolueno, Clorobenzeno e Cicloexanona.

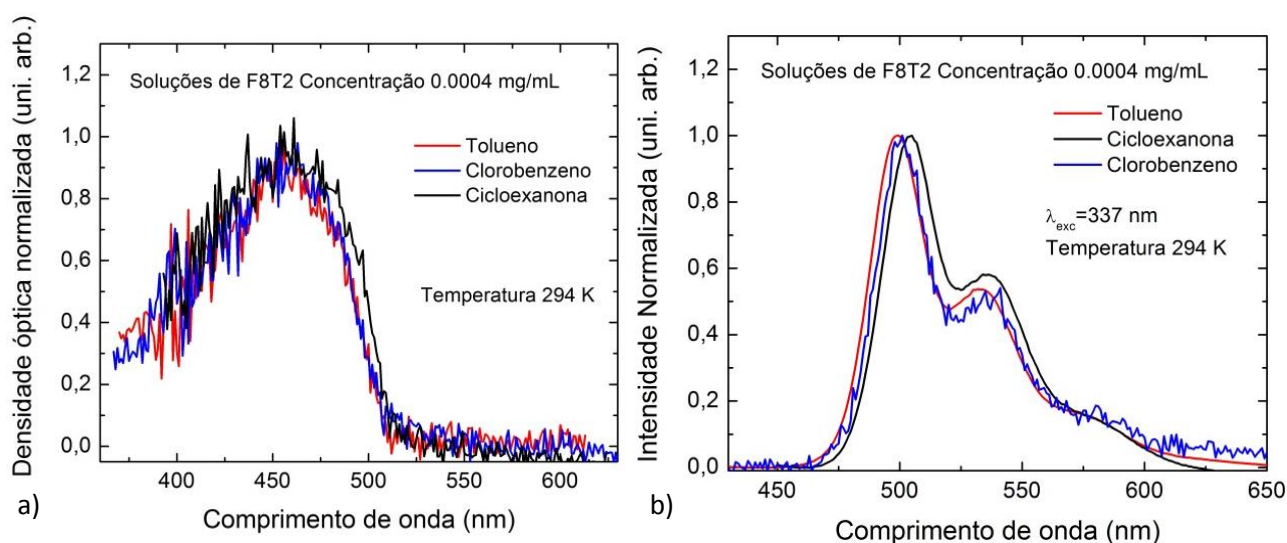


Figura 4.1 - Em a) espectros de absorção e em b) espectros de emissão (PL) de três amostras de F8T2 em solução com igual concentração de 0.0004 mg/mL. Em vermelho, solução fabricada com o solvente Tolueno, em azul, solução fabricada com o solvente Clorobenzeno e em preto, solução fabricada com o solvente Cicloexanona. Todos os espectros estão normalizados e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (294 K). Nas medidas de PL a excitação das soluções foi feita com uma lâmpada emitindo no comprimento de onda de 337 nm.

Notamos que não houve diferenças significantes nos espectros de absorção e de emissão, os picos de absorção e emissão deslocaram-se muito pouco com a mudança de solvente, o que o possibilitou a escolha de qualquer um deles. Escolhido o Tolueno apresentaremos, a seguir, somente resultados obtidos em filme ou em solução de F8T2 com esse solvente. Via medidas de eficiência quântica de emissão

Capítulo 4 – Resultados e discussões

obtivemos um valor de $\Phi \sim 10\%$, que é um valor relativamente baixo para uma solução quando comparado com outras soluções de polímeros conjugados, mas bom o bastante para ver-se a olho nu a luz emitida e com intensidade mais que o suficiente para se detectar experimentalmente.

Medidas de decaimento temporal foram realizadas após o resultado da medida de PL mostrar que o F8T2 em solução possui dois picos principais de emissão, o pico eletrônico em 495 nm e um pico vibrônico em 530 nm. As medidas de decaimento temporal foram feitas em nosso sistema de TCSPC (*Time Correlation Single Photon Counting*), conforme descrito na sessão 2.5.1. Nessas medidas, selecionamos o comprimento de onda de coleta para os comprimentos de onda dos picos de emissão descritos acima. As curvas de decaimento estão mostradas na figura 4.2 abaixo.

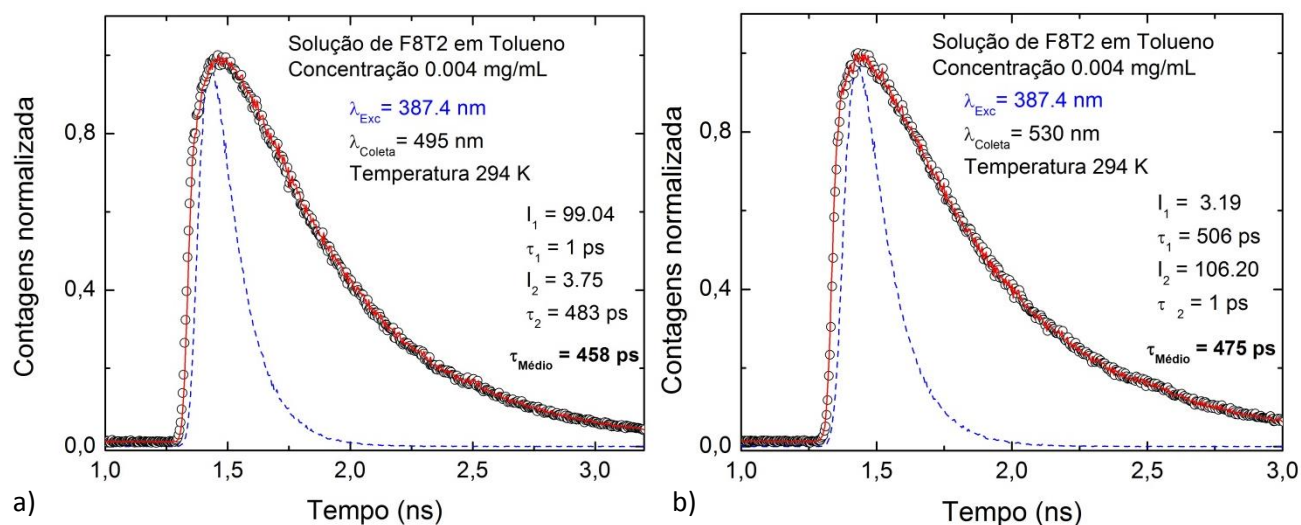


Figura 4.2- Medidas de decaimento temporal para a amostra de F8T2 em solução com concentração de 0.004 mg/mL. As curvas tracejadas em azul representam o pulso do laser e indicam a resolução temporal de nosso sistema de TCSPC (170 ps). As curvas de decaimento são apresentados em termos de círculos abertos e as curvas de ajuste pelas linhas cheias em preto. As curvas de ajustes foram obtidas via o programa *Globals*, que nos fornece os parâmetros I_i e τ_i (onde i representa a quantidade de termos utilizados no processo de ajuste). Em a) temos a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 495nm e em b) a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 530 nm. Todas as curvas estão normalizadas. A excitação da solução foi feita em temperatura ambiente (294K) e utilizando um laser pulsado emitindo em 387.4 nm.

As curvas de decaimento, representadas por linhas cheias em preto nas figuras 4.2a e 4.2b, foram ajustadas através do programa numérico *Globals* por uma função bi-exponencial. Os pesos relativos I_i e os tempos característicos τ_i ($i = 1$ e 2) para cada caso são mostrados, respectivamente, dentro das figuras 4.2a e 4.2b.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

Os tempos médios de decaimento, calculados a partir da equação (23) abaixo, (L. A. Cury, 2011)

$$\bar{\tau} = \frac{\sum_i I_i \tau_i^2}{\sum_i I_i \tau_i}, \quad (23)$$

para os comprimentos de onda de coleta em 495 nm e 530 nm, foram, respectivamente, 458 ps e 475 ps. Esses dois valores são bem próximos um do outro, como era de se esperar, pois trata-se da emissão puramente eletrônica do F8T2 (495 nm) e de seu primeiro pico vibrônico (530 nm). Os estados singletos excitados no F8T2 têm, portanto, tempos de vida médios da ordem de centenas de picosegundos. Como veremos, na continuação desse capítulo, os tempos de vida associados às medidas de fotoluminescência atrasada serão relativamente maiores.

A figura 4.3 apresenta os espectros de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência atrasada da solução de F8T2. Os espectros de absorção e de fotoluminescência são os mesmos presentes na figura 4.1 e o espectro de FA foi obtido com a utilização dos parâmetros mostrados na tabela 4.1, parâmetros que foram introduzidos no *software* de controle da montagem experimental descrita na sessão 2.7.4.

<i>Time Delay</i>	Tempo de integração	<i>Frames</i>	Voltagem	<i>Slit</i>	Linha do laser de excitação	Energia por pulso do laser
80 ns	40 μ s	5	750	0.5 mm	337 nm	90 μ J

Tabela 4.1 - Parâmetros introduzidos no *software* de controle da montagem experimental utilizados na medida de fluorescência atrasada da amostra de F8T2 em solução.

Para obtenção do espectro de FA a amostra encontrava-se degasada e em temperatura ambiente (294 K). Utilizamos um *Time Delay* de 80 ns, ou seja, um tempo bem maior que o tempo de decaimento da emissão fluorescente dessa amostra. Na figura 4.3 observamos que o espectro de FA e de PL são similares, uma característica já esperada uma vez que as duas emissões decorrem da mesma transição eletrônica ($S_1 \rightarrow S_0$).

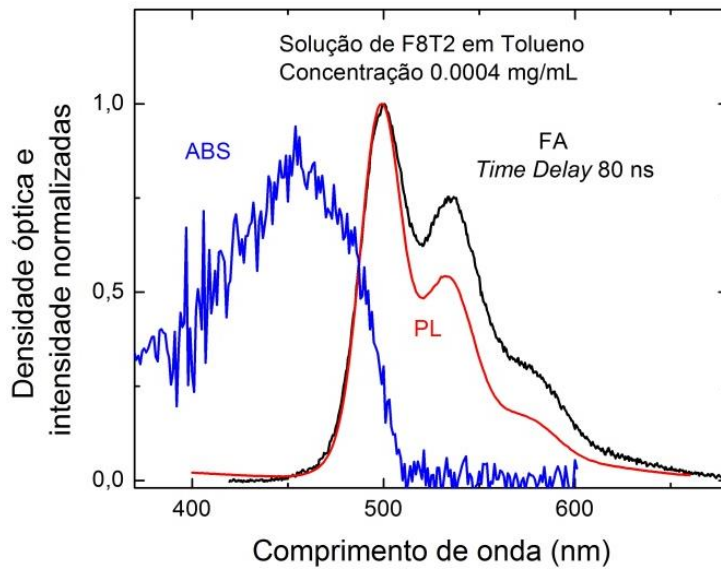


Figura 4.3 - Em azul, o espectro de absorção, em vermelho, o espectro de fotoluminescência e em preto, o espectro de fotoluminescência atrasada da amostra de F8T2 em solução com concentração de 0.0004 mg/mL. Todos os espectros estão normalizados e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (294K). A excitação da amostra para aquisição dos espectros de FA e PL foram realizadas utilizando, respectivamente, um laser pulsado emitindo em 337 nm e uma lâmpada (fluorímetro) também emitindo em 337 nm.

Os espectros de emissão de FA da amostra de F8T2 em solução, com a variação da energia por pulso, está mostrado na figura 4.4a. Nessas medidas a amostra estava em temperatura ambiente e encontrava-se degasada. Essas medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros da tabela 4.1. O comportamento da área integrada dos espectros de emissão de FA em função da energia por pulso está mostrado na figura 4.4b e apresenta um comportamento linear. Como a energia por pulso do laser e sua potência são proporcionais, podemos concluir que a área integrada dos espectros de emissão de FA varia linearmente com a potência do laser.

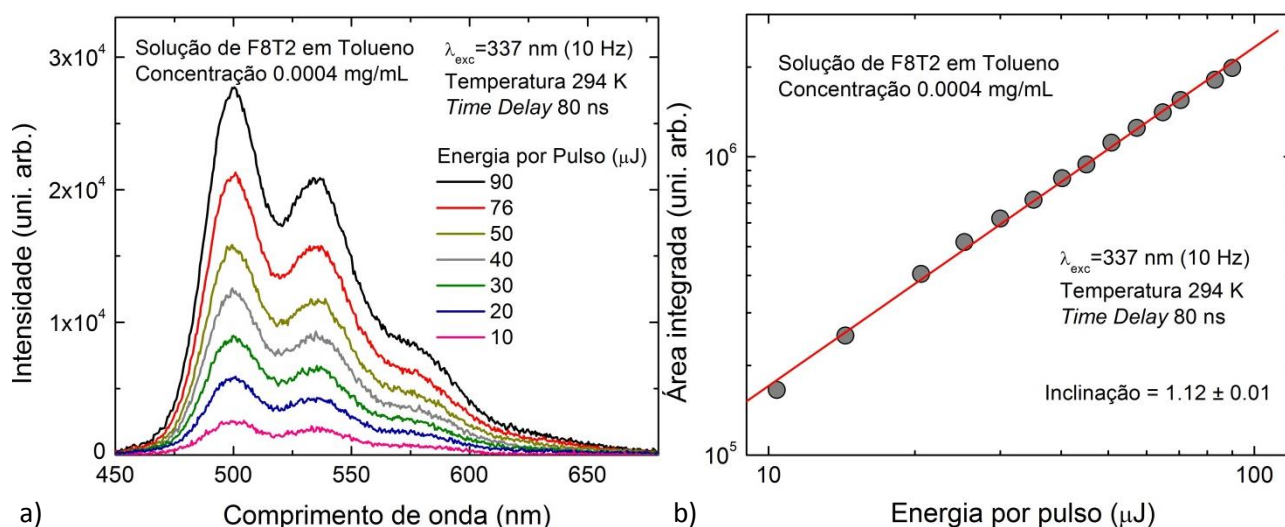


Figura 4.4 - À esquerda espectros de emissão de FA em diferentes potências do laser de excitação. À direita o gráfico obtido com a área integrada de cada emissão de FA em função da energia por pulso do laser de excitação. Em vermelho a reta que melhor ajusta esses pontos. A solução foi excitada a temperatura ambiente por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

Com base no comportamento linear (inclinação ≈ 1) da área integrada da emissão de FA podemos supor como mecanismos possíveis, geradores de FA nessa amostra, os três mecanismos conhecidos: o mecanismo termicamente ativado (TADF), a aniquilação tripleto-triplete (ATT) em regime de alta densidade de excitação e a aniquilação singleto-singleto (ASS). A amostra foi excitada dentro da faixa de energia por pulso permitida pelo laser utilizado (10 μJ até 100 μJ) e não observamos nenhuma mudança na inclinação do gráfico 4.4b. Segundo (V. Jankus, 2013), observaríamos uma mudança de inclinação de 2 para 1 nessa mesma faixa caso estivéssemos diante de um mecanismo ATT. Como em toda faixa de potência nossa inclinação permaneceu a mesma poderíamos supor que para o F8T2 a mínima potência do laser já seria o suficiente para considerarmos o sistema num regime de alta potência. Entretanto, ao diminuirmos a potência de excitação do laser abaixo do valor de 10 μJ obtínhamos um sinal mais ruidoso e pouco representativo da emissão da amostra, o que indicava fortemente que estávamos num regime de baixa potência. Uma inclinação 1, num regime de baixa intensidade laser, descartaria a possibilidade de ser um mecanismo ATT. Assim, teríamos ainda a possibilidade da emissão de FA na solução de F8T2 à temperatura ambiente advir do mecanismo ASS, ou do mecanismo TADF.

O ideal seria fazermos medidas variando a temperatura para essa solução para complementação do estudo, mas isso não foi possível por limitações experimentais. Não estavam disponíveis as cubetas longas de quartzo, especialmente fabricadas na forma de hastes de criostato, para medir amostras em solução variando a temperatura. Mesmo que estivessem, poderíamos somente variar a temperatura da ambiente até a temperatura de solidificação do Tolueno (180K). Sendo assim, não teríamos um estudo abrangente da solução de F8T2 em temperatura. Para dar continuidade à investigação do mecanismo gerador de emissão

atrasada no polímero F8T2, serão apresentados posteriormente resultados de emissão de FA em uma amostra de F8T2 em filme a baixas temperaturas.

Medidas para maiores *time delays* (valores até da ordem de microsegundos) foram ainda realizadas na amostra de F8T2 em solução com o intuito de observarmos os espectros de fosforescência, que supostamente ocorreriam para maiores comprimentos de onda. A observação da emissão fosforescente poderia auxiliar na análise da origem da FA na solução de F8T2. Ela indicaria que a ocupação do estado tripleto fundamental estaria ocorrendo, e assim, teríamos um argumento contra o mecanismo ASS, favorecendo o mecanismo TADF. Entretanto, não conseguimos observar a emissão fosforescente, deixando a questão temporariamente em aberto, permanecendo, em princípio, os mecanismos ASS e/ou TADF possíveis de gerar a FA na solução de F8T2.

4.1.2 Amostra F8T2 em filme

A amostra em filme de F8T2 foi fabricada a partir de uma solução contendo 50% de solução de F8T2 com concentração de 4.0 mg/mL em Tolueno e 50% de solução de Zeonex® com concentração de 170 mg/mL em Tolueno. Como explicado no capítulo anterior, a solução em Zeonex® é utilizada para reproduzirmos um sistema pouco concentrado. A figura 4.5 mostra a emissão e a absorção dessa amostra em filme.

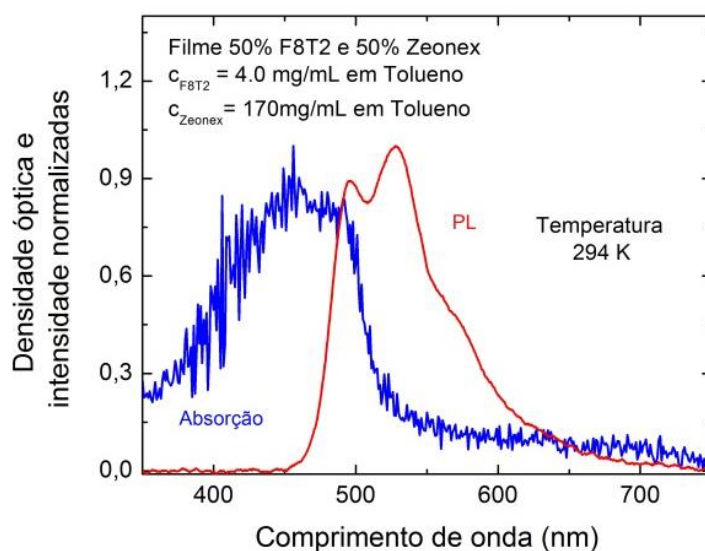


Figura 4.5 - Em azul o espectro de absorção e em vermelho o espectro de emissão (PL) da amostra em filme do F8T2 fabricado com uma solução contendo 50% de solução de F8T2 e 50% de solução de Zeonex®. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (294K). Todos os espectros estão normalizados. Na medida de PL, o filme foi excitado por um laser CW emitindo em 375 nm.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

Na figura 4.6 estão mostradas as curvas de emissão em diferentes temperaturas para o filme de F8T2 em Zeonex®. Para a realização dessas medidas, a amostra estava em contato direto com gás Hélio, o que possibilitou a diminuição da sua temperatura. À medida que a temperatura diminui a intensidade de emissão diminui até chegar a um mínimo de intensidade em 120 K e a partir desse ponto, a intensidade de emissão começa a aumentar para temperaturas ainda mais baixas. O resultado esperado para amostras poliméricas é que à medida que a temperatura diminui a intensidade de emissão aumente continuamente, pois para temperaturas mais baixas há uma redução da desordem térmica das moléculas e conseqüentemente, há menos efeitos de espalhamento de portadores para estados de defeitos, causando o aumento da intensidade de emissão. A análise qualitativa para explicar esse comportamento (fig. 4.6) será feita mais abaixo no texto em conjunto com as medidas de emissão de FA em diferentes temperaturas.

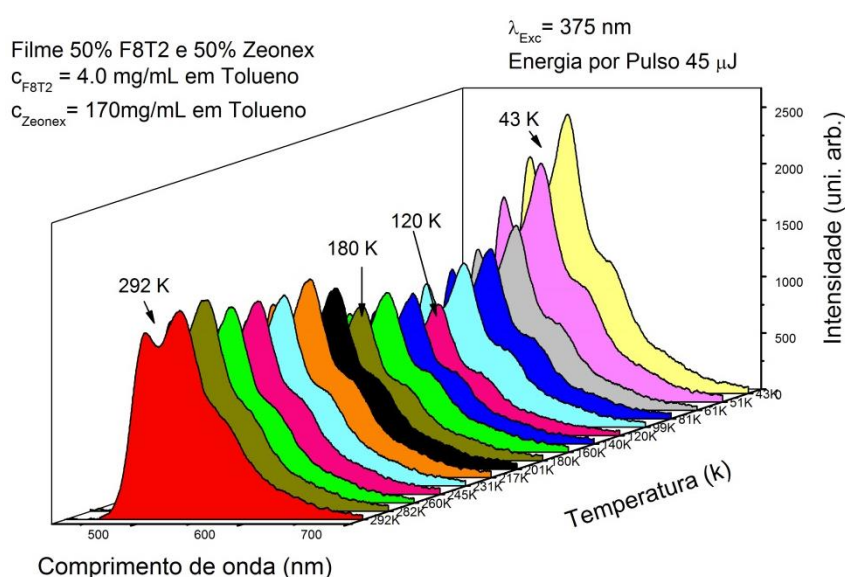


Figura 4.6 - Espectros de PL em diferentes temperaturas para o filme de F8T2 em Zeonex®. O filme foi excitado por um laser CW emitindo em 375 nm.

Medidas de decaimento temporal com o comprimento de onda de coleta em 520 nm (pico puramente eletrônico) e em 537 nm (primeiro pico vibrônico) foram realizadas no filme de F8T2 (fig. 4.7). As medidas de decaimento temporal foram feitas no sistema de TCSPC (*Time Correlation Single Photon Counting*) localizado na Universidade de Durham, conforme descrito na sessão 2.5.1. Após coletarmos as curvas de decaimento, elas foram ajustada por uma função tri-exponencial através do programa Globals. Obtemos assim os pesos I_i relativos e os tempos característicos τ_i ($i = 1, 2$ e 3) dos decaimentos que estão mostrados, respectivamente, dentro das figuras 4.7a e 4.7b. Os valores dos tempos médios de decaimento para o comprimento de coleta em 520 nm e 537 nm são, respectivamente, 410 ps e 397 ps.

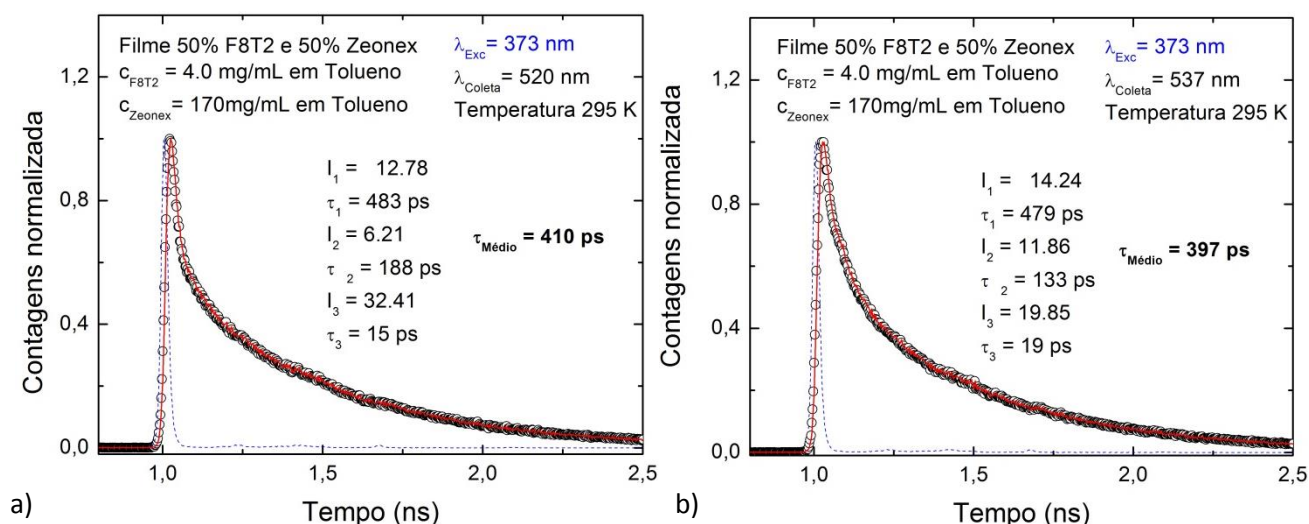


Figura 4.7 - Medidas de decaimento temporal para a amostra de F8T2 em filme. As curvas tracejadas em azul representam o pulso do laser. As curvas de decaimento são apresentados em termos de círculos abertos e as curvas de ajuste pelas linhas cheias em preto. As curvas de ajustes foram obtidas via o programa *Globals*, que nos fornece os parâmetros I_i e τ_i (onde i representa a quantidade de termos utilizados no processo de ajuste). À esquerda temos a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 520nm e à direita a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 537 nm. Todas as curvas estão normalizadas. A excitação da solução foi feita em temperatura ambiente (294K) e utilizando um laser pulsado emitindo em 373 nm.

Na figura 4.8 estão mostradas os espectros de fotoluminescência e fotoluminescência atrasada coletadas para dois *time delays* distintos e em temperaturas otimizadas. O espectro de PL é o mesmo mostrado na figura 4.5. Os parâmetros experimentais externos utilizados para obtenção dos espectros com *time delay* de 80 ns e com *time delay* de 70 μs estão mostrados na tabela 4.2. Tais parâmetros foram introduzidos no *software* de controle da montagem experimental descrita na sessão 2.7.4. Em todas as medidas o filme de F8T2 em Zeonex® permaneceu sob vácuo.

<i>Time Delay</i>	Tempo de integração	<i>Frames</i>	Voltagem	<i>Slit</i>	Linha do laser de excitação	Energia por pulso do laser
80 ns	40 μs	100	950	0.5 mm	337 nm	100 μJ
70 μs	200 μs	100	950	0.5 mm	337 nm	100 μJ

Tabela 4.2 - Parâmetros introduzidos no *software* de controle da montagem experimental de FA utilizados na medida de fluorescência atrasada da amostra de F8T2 em filme.

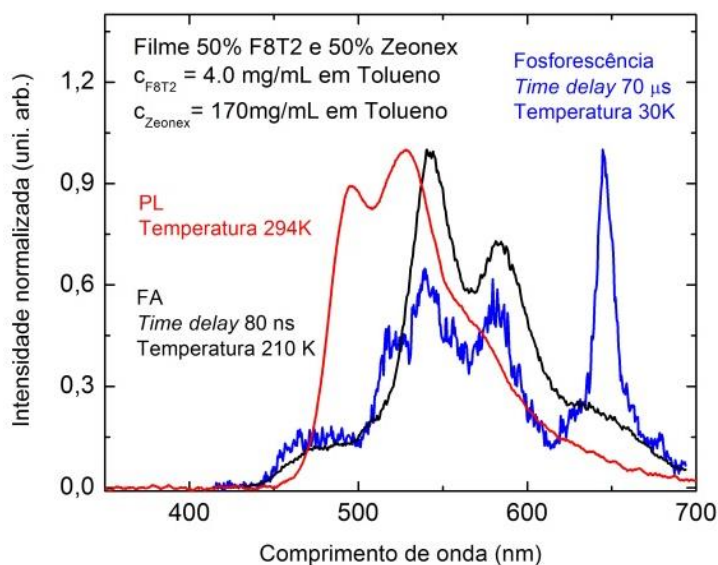


Figura 4.8 - Em vermelho o espectro de emissão (PL), em preto o espectro de FA com *time delay* de 80 ns à 210 K e em azul o espectro de FA com *time delay* de 70 μ s à 30 K. No espectro azul observar-se a emissão fosforescente com pico centrado em 645 nm. Todos os espectros estão normalizados. A excitação do filme foi feita por um laser CW emitindo em 375 nm para obtenção do espectro de PL e por um laser pulsado emitindo em 337 nm para obtenção dos espectros de FA.

Existe uma diferença entre o espectro de PL e FA dessa amostra. Os picos de emissão se encontram basicamente nos mesmos comprimentos de onda, entretanto a intensidade relativa entre os picos é diferente. Essa diferença se deve ao fato da densidade dos estados populados via CIS reverso ser diferente da densidade de estados populados via absorção óptica.

Quando a emissão é coletada em baixa temperatura (30 K), após um *time delay* relativamente maior de 70 μ s, observamos uma emissão fosforescente, caracterizada por um pico relativamente mais fino centrado em 645 nm, e, portanto, para um comprimento de onda maior como esperado para o nível fundamental T_1 dos estados tripletos.

Medidas de FA para o filme de F8T2 em Zeonex[®] foram realizadas em diferentes temperaturas (fig. 4.9) em um criostato de dedo frio. Os parâmetros experimentais para a aquisição desses espectros são os apresentados na tabela 4.2 para um *time delay* de 80 ns, com o filme de F8T2 sob vácuo.

Vemos na figura 4.9 que, a partir de 30 K, à medida que a temperatura aumenta a intensidade de emissão de FA aumenta, até chegar a uma intensidade máxima em 210 K. Esse resultado favorece a interpretação da origem da emissão FA devido ao mecanismo TADF por ativação térmica. Acreditamos que no mecanismo ASS à medida que a temperatura aumenta a intensidade diminui. Essa suposição advém do fato do mecanismo ASS envolver apenas estados singletos e com isso acreditamos que a FA provinda de ASS apresenta o mesmo comportamento esperado para a emissão de fotoluminescência. Acima de 210 K a

Capítulo 4 – Resultados e discussões

emissão de FA cai com o aumento da temperatura. Interpretamos esse fato devido à relaxação não-radiativa mais efetiva dos níveis tripleto excitados, ocorrendo em tempos relativamente mais rápidos do que o tempo necessário para haver uma conversão intersistema (CIS) reversa ligada ao mecanismo TADF.

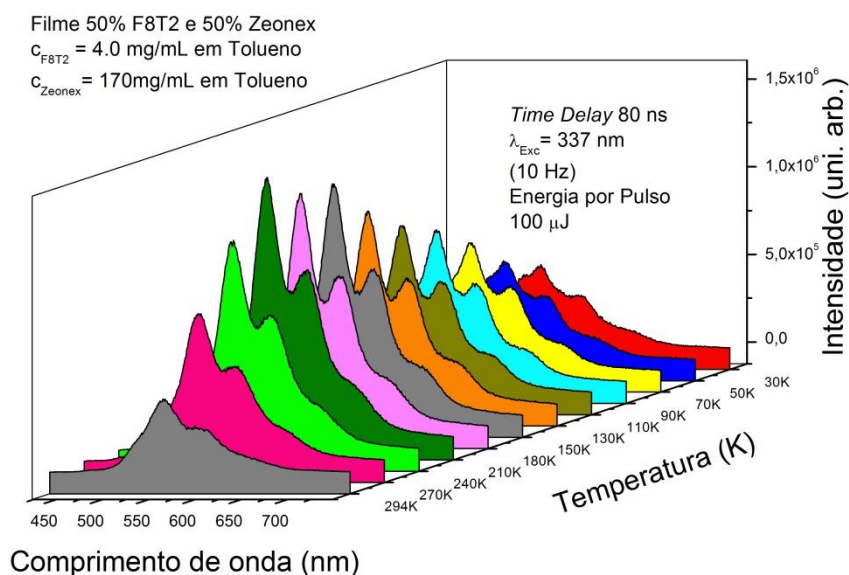


Figura 4.9 - Espectros de emissão de FA em diferentes temperaturas do filme de F8T2 em Zeonex® para um *time delay* de 80 ns. A excitação do filme foi feita com um laser pulsado emitindo em 337 nm e os parâmetros utilizados nessas medidas estão mostrados na tabela 4.2.

Os resultados das figuras 4.6 e 4.9 podem ser correlacionadas. Na figura 4.10 temos, representado por círculos cor de rosa, as áreas integradas de PL (fig. 4.6) e, representado por círculos amarelos, as áreas integradas de FA em função da temperatura da amostra de 30 K até 210 K (fig. 4.9). Acreditamos que a emissão de PL soma-se com a emissão de FA, fazendo com que o comportamento decrescente esperado (curva tracejada) cesse e comece a reverter, aumentando a intensidade para maiores temperaturas. No entanto, a emissão de FA é relativamente menos intensa que a emissão de PL, de forma que o aumento da FA com o aumento da temperatura explica somente em parte o comportamento da emissão de PL. Cabe salientar que o polímero F8T2 é composto por moléculas de Fluoreno e de Polítiofeno que tem, respectivamente, um caráter doador e aceitador e que podem interagir, respondendo de forma diferente a processos de excitação em diferentes temperaturas.

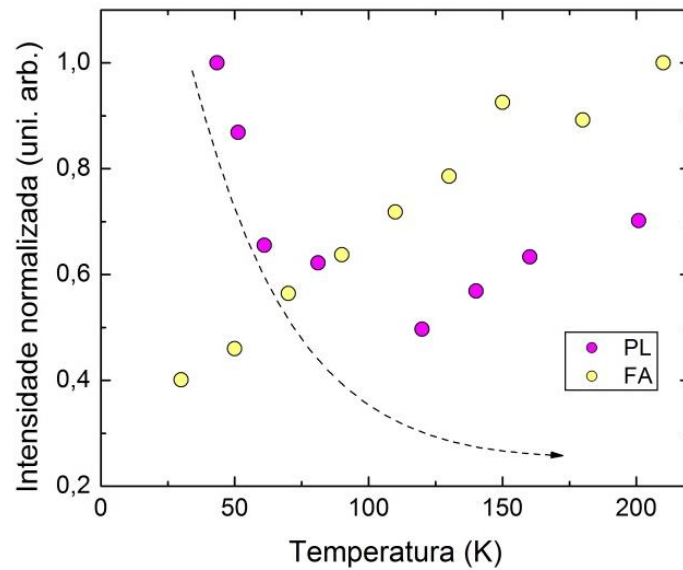


Figura 4.10 - Em círculos amarelo, estão representadas as áreas integradas da emissão de FA em função da temperatura até 210 K. Em círculos rosa, estão representadas as áreas integradas da emissão de PL em função da temperatura. A curva tracejada representa o comportamento esperado da evolução da emissão de PL com o aumento da temperatura. Esses dados advêm dos espectros de PL e FA mostrados, respectivamente, nas figuras 4.6 e 4.9.

Com o intuito de analisar se o mecanismo gerador de FA nessa amostra se altera de acordo com a temperatura, realizamos medidas em diferentes energias por pulso do laser de excitação em três temperaturas distintas. A primeira sequência de medidas foi realizada a 50 K, a segunda sequência realizada a 210 K (temperatura no qual a amostra apresenta a maior intensidade de emissão de FA) e a terceira sequência foi realizada a temperatura ambiente. Todas essas medidas foram realizadas no mesmo criostato de dedo frio, utilizando-se os parâmetros descritos na tabela 4.2 com o filme de F8T2 em Zeonex® sob vácuo.

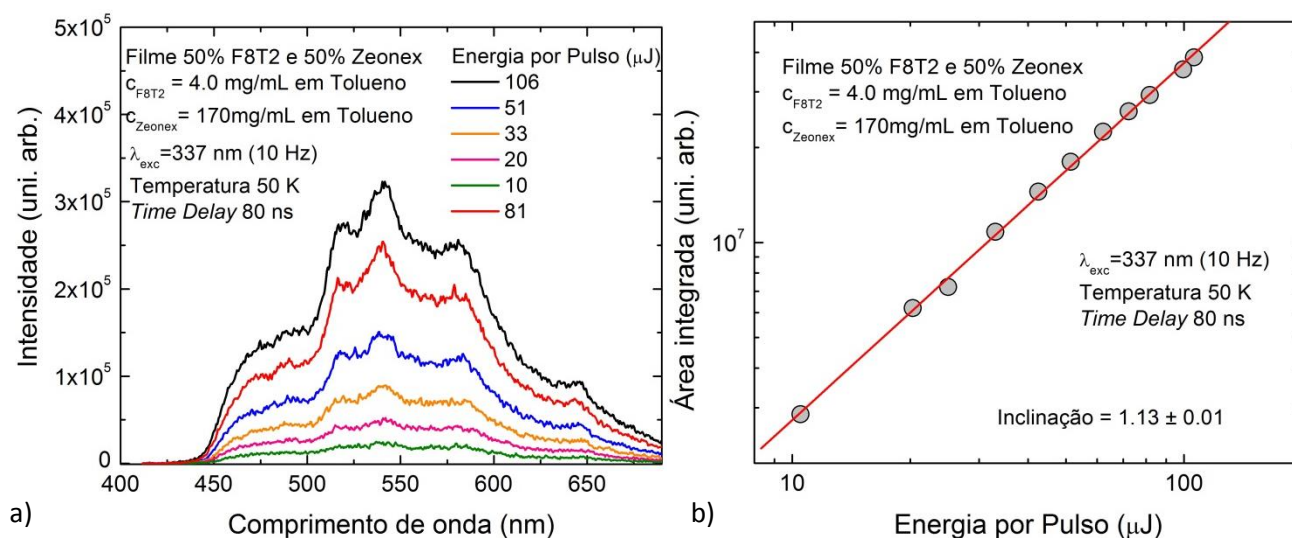


Figura 4.11 – Em a) espectros de emissão de FA para diferentes energias por pulso do laser de excitação a uma temperatura de 50 K. Em b) o comportamento da área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho a reta que melhor ajusta esses pontos. O filme foi excitado por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

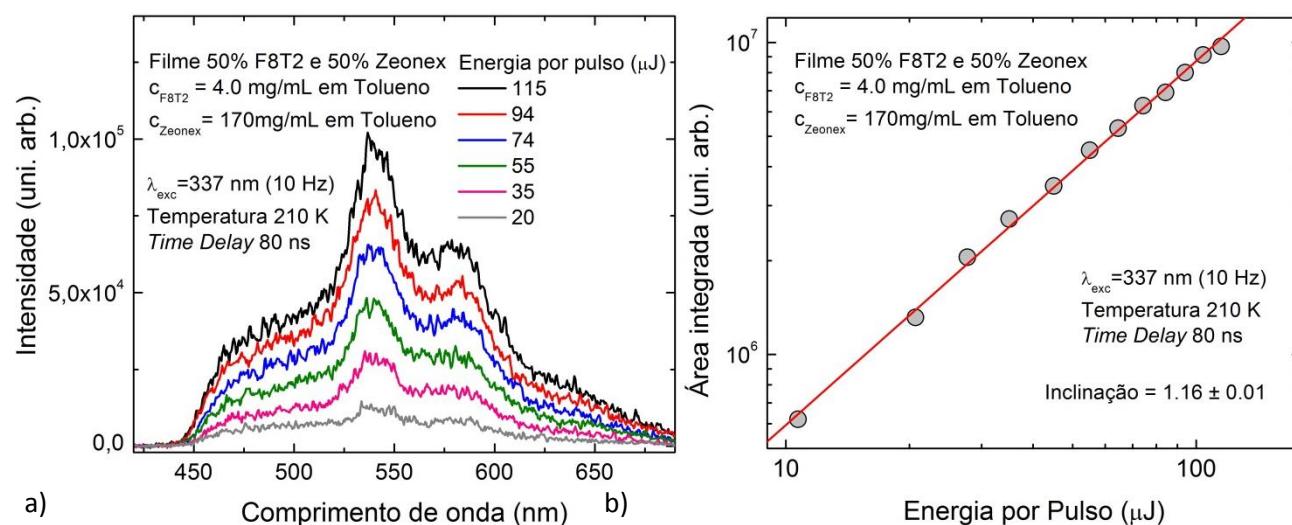


Figura 4.12 – Em a) espectros de emissão de FA para diferentes energias por pulso do laser de excitação a uma temperatura de 210 K. Em b) o comportamento da área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho a reta que melhor ajusta esses pontos. O filme foi excitado por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

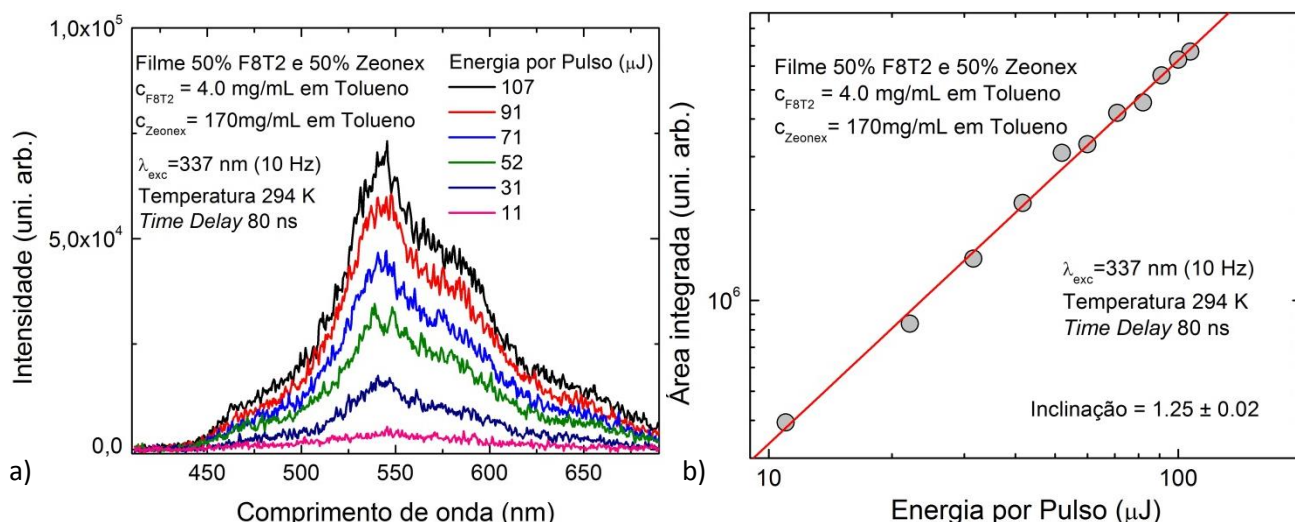


Figura 4.13 – Em a) espectros de emissão de FA para diferentes energias por pulso do laser de excitação a uma temperatura de 294 K. Em b) o comportamento da área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho a reta que melhor ajusta esses pontos. O filme foi excitado por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

A área integrada nas figuras 4.11b, 4.12b e 4.13b apresentam uma inclinação comum próxima de 1, independente da temperatura. Essa dependência linear com a energia por pulso, conseqüentemente com a potência do laser excitador é outra assinatura do mecanismo termicamente ativado como mecanismo gerador de FA em polímeros conjugados.

Calculamos a diferença de energia (ΔE_{ST}) entre o primeiro estado excitado tripleto (T_1) e o primeiro estado excitado singleto (S_1) a partir das posições de pico nos espectros experimentais de PL (fig. 4.5, determinação de S_1) e de fosforescência (fig. 4.8, determinação de T_1). Obtivemos $S_1=2.305 \text{ eV}$ e $T_1=1.922 \text{ eV}$, ou seja, o valor do ΔE_{ST} é de 0.383 eV . Esse valor está dentro da faixa de valores ($0.32 \text{ eV} \lesssim \Delta E_{ST} \lesssim 0.54 \text{ eV}$) encontrados na literatura (F. B. Dias, 2013) para polímeros conjugados apresentando uma emissão de FA via mecanismo termicamente ativado.

Portanto, temos três características que confirmam o mecanismo termicamente ativado como sendo o mecanismo gerador de FA no filme de F8T2 em Zeonex®. São elas:

- A intensidade de FA aumenta com o aumento da temperatura. Essa característica é observada claramente até 210K e a partir dessa temperatura essa característica é encoberta pela emissão não-radiativa;
- A área integrada dos espectros de FA varia linearmente com a energia por pulso (potência do laser) em uma larga faixa de potência, independentemente da temperatura;
- O ΔE_{ST} da amostra encontra-se dentro da região de energia observada para outros polímeros conjugados, que o mecanismo TADF pode ocorrer.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

Medidas de emissão de FA com time delay de 70 μs foram realizadas variando a temperatura no filme de F8T2 em Zeonex[®] (fig. 4.14) para tentarmos identificar uma emissão fosforescente do material. Os parâmetros experimentais para a aquisição desses espectros são os apresentados na tabela 4.2. O filme permaneceu sob vácuo durante todas as medidas. A emissão no comprimento de onda em 645 nm, assumida vir da fosforescência aumenta com a diminuição da temperatura, comportamento esperado pois quanto menor a energia de ativação térmica da amostra, menor a probabilidade de ocupação de estados tripleto de maior energia e menor a probabilidade de ocorrência de emissão não-radiativa. É importante ressaltar que a partir de 210 K a ocorrência de processos não-radiativos é grande, uma vez que a emissão fosforescente torna-se bem fraca. Isso está de acordo com a conclusão que retiramos da medida de emissão de FA em temperatura pois, supomos que a partir de 210 K ela diminui devido a alta taxa de emissão não-radiativa.

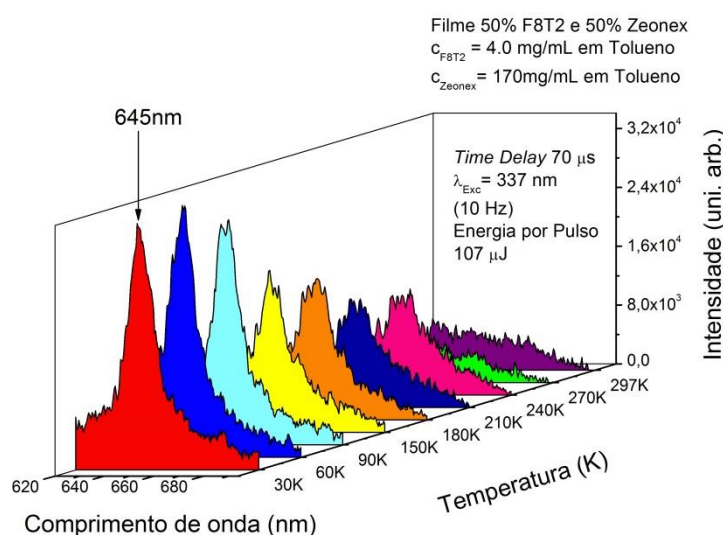


Figura 4.14 - Espectros de emissão fosforescente em diferentes temperaturas para o filme de F8T2 em Zeonex[®]. A excitação do filme foi feita com um laser pulsado emitindo em 337 nm e os parâmetros utilizados nessas medidas estão mostrados na tabela 4.2.

Os espectros de emissão fosforescente do filme de F8T2 em Zeonex[®] sob vácuo são mostrados na figura 4.15a em função da energia por pulso do laser de excitação. Os parâmetros experimentais para a aquisição desses espectros são apresentados na tabela 4.2. Depois de obter os espectros de emissão em diferentes energias por pulso, construímos um gráfico de intensidade do pico em 645 nm *versus* energia por pulso, a fim de retirar sua inclinação (fig. 4.15b).

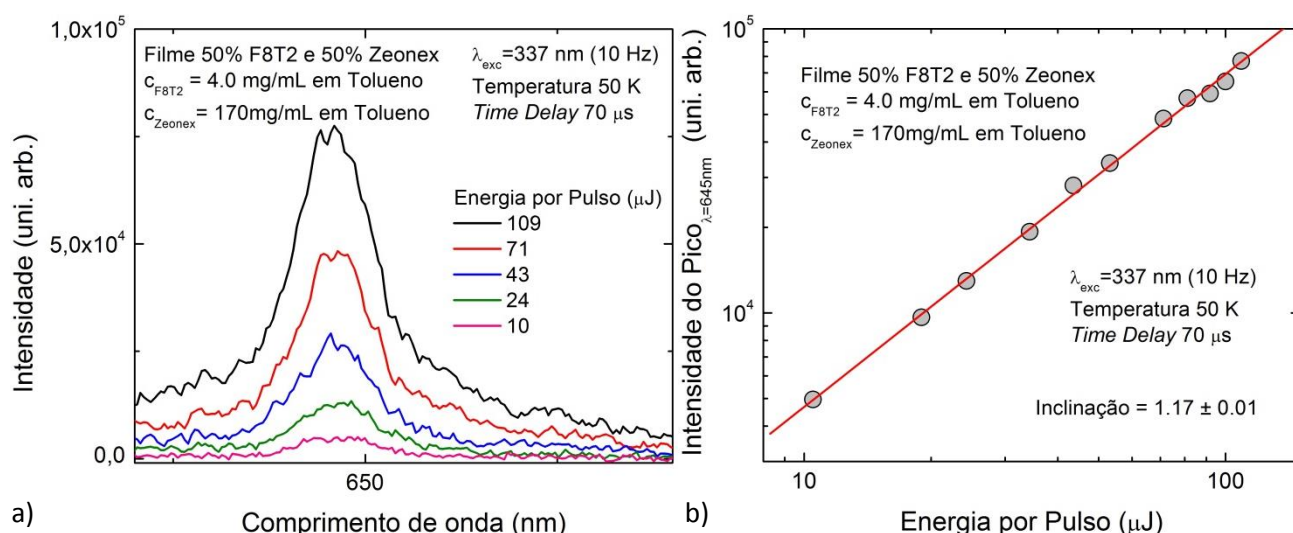


Figura 4.15 - Em a) espectros de emissão fosforescente para diferentes energias por pulso do laser de excitação a uma temperatura de 50 K. Em b) a área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho a reta que melhor ajusta esses pontos. O filme foi excitado por um laser pulsado emitindo em 337 nm. Os parâmetros utilizados nessas medidas são apresentados na tabela 4.2.

O comportamento linear da intensidade do pico 645 nm com a energia por pulso do laser também confirma que essa emissão é fosforescente. De acordo com a Eq. 8, a intensidade de emissão fosforescente possui dependência linear com a população de tripleto e, portanto, linear com a energia por pulso do laser excitador.

4.2 Resultados e discussões amostras P3HT

4.2.1 Amostras P3HT em solução

A primeira amostra fabricada com o polímero P3HT foi uma amostra em solução com concentração de 0.004 mg/mL em Clorofórmio. Via medidas de eficiência quântica de emissão obtivemos um valor de $\Phi \sim 6\%$, valor mais baixo ainda que o apresentado pela solução de F8T2, mas ainda assim, bom o bastante para ver-se a olho nu a luz emitida.

A figura 4.16 possui os espectros de absorção, fotoluminescência e fotoluminescência atrasada da solução de P3HT. O espectro de FA foi obtido com um *time delay* de 80 ns. Os demais parâmetros introduzidos no *software* de controle da montagem experimental de FA (descrita na sessão 2.7.4), são mostrados na tabela 4.3. Um time delay de 80 ns é relativamente mais longo que os tempos de decaimento característicos do P3HT em solução e em filme, conforme discutiremos a posteriori no texto, de forma que a FA estará bem caracterizada nestas condições.

Capítulo 4 – Resultados e discussões

<i>Time Delay</i>	Tempo de integração	<i>Frames</i>	Voltagem	<i>Slit</i>	Linha do laser de excitação	Energia por pulso do laser
80 ns	200 μ s	100	950	2 mm	337 nm	106 μ J

Tabela 4.3 - Parâmetros introduzidos no *software* de controle da montagem experimental utilizados na medida de fluorescência atrasada da amostra de P3HT em solução.

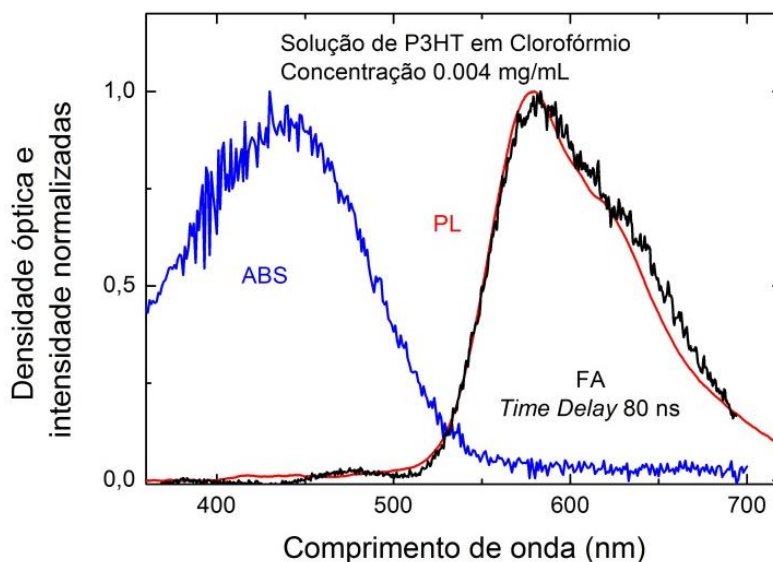


Figura 4.16 - Em azul, o espectro de absorção, em vermelho, o espectro de fotoluminescência e em preto, o espectro de fotoluminescência atrasada da amostra de P3HT em solução com concentração de 0.004 mg/mL. Todos os espectros estão normalizados e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente (294 K). A excitação da amostra para aquisição dos espectros de FA e PL foi realizada utilizando, respectivamente, um laser pulsado emitindo em 337nm e uma lâmpada (fluorímetro) também emitindo em 337nm.

Os espectros de emissão da FA da amostra de P3HT em solução, com a variação da energia por pulso do laser de excitação, está mostrado na fig. 4.17a. A amostra estava em temperatura ambiente e encontrava-se degasada. As medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros da tabela 4.3, porém com a energia por pulso do laser variando. O comportamento da área integrada dos espectros de emissão em função da energia por pulso tem um comportamento quadrático em energias por pulso mais baixas e uma indicação de comportamento linear em energias por pulso mais altas, conforme mostrado na figura 4.17b. É válido ressaltar que não temos resultados para energias por pulso mais altas, pois realizamos medidas até a energia por pulso máxima permitida pelo laser pulsado em 337 nm. Acreditamos que os últimos três pontos são um forte indicativo que a inclinação se reduziria a 1.

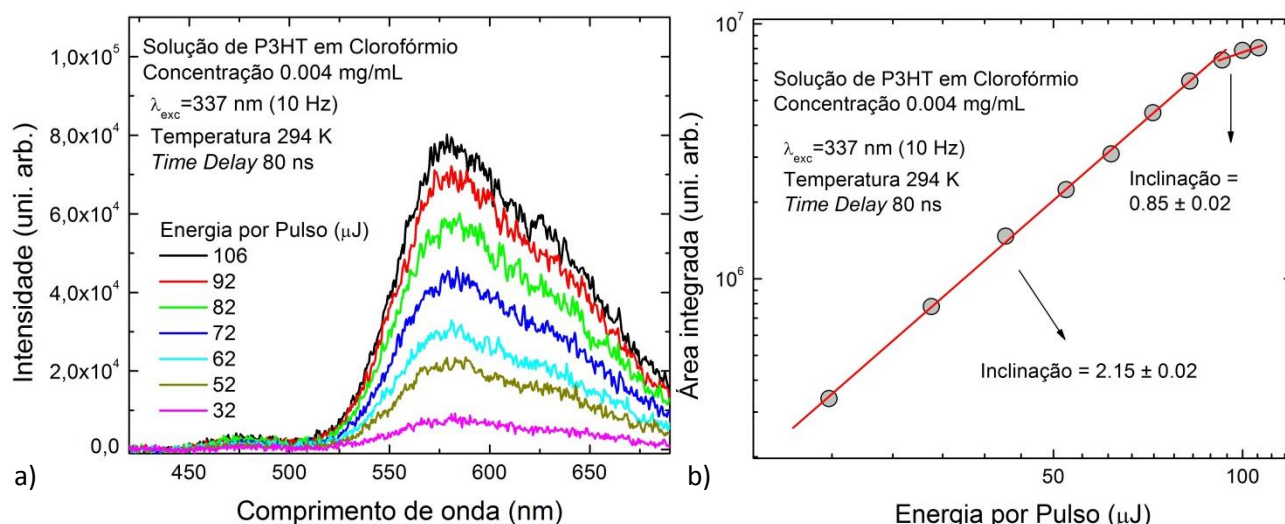


Figura 4.17 – Em a) espectros de emissão de FA em diferentes energias por pulso do laser de excitação para um *time delay* de 80 ns. Em b) gráfico obtido com a área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho as retas que melhor ajustam esses pontos. A solução foi excitada a temperatura ambiente por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

Na figura 4.18 temos as mesmas medidas realizadas na figura 4.17, mas com a amostra na temperatura de 230K, temperatura mais baixa e um pouco acima da temperatura de solidificação do Clorofórmio (209.5 K) para evitarmos o congelamento da solução. Assim como nos resultados obtidos em temperatura ambiente, em 230 K também observamos uma mudança de inclinação no gráfico da área integrada dos espectros de emissão em função da energia por pulso do laser de excitação (fig. 4.17b).

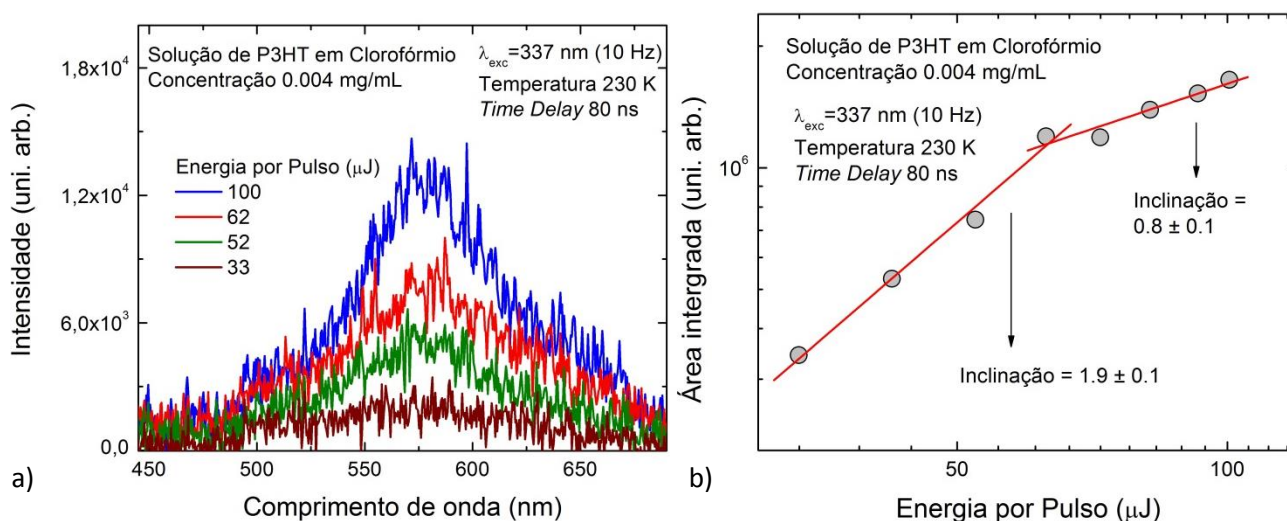


Figura 4.18 – Em a) espectros de emissão de FA em diferentes energias por pulso do laser de excitação para um *time delay* de 80 ns. Em b) gráfico obtido com a área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho as retas que melhor ajustam esses pontos. A solução foi excitada a 230 K por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

Com base na mudança de inclinação da reta da intensidade integrada de ~ 2 para ~ 1 na figura 4.18b, supomos que o mecanismo gerador de FA na solução de P3HT é o mecanismo ATT.

Na figura 4.19 estão mostradas as curvas de emissão em diferentes temperaturas para a solução de P3HT. Para a realização dessas medidas, a solução de P3HT encontrava-se degasada e sua cubeta em contato direto com gás de nitrogênio, possibilitando a diminuição da sua temperatura. Essas medidas foram realizadas com os mesmos parâmetros da tabela 4.3. Podemos observar que com o aumento da temperatura temos um aumento da emissão de FA. Esse comportamento é explicado em parte, pois em alta temperatura há uma maior probabilidade de dois estados tripletos colidirem e se aniquilarem, gerando um aumento da emissão de FA.

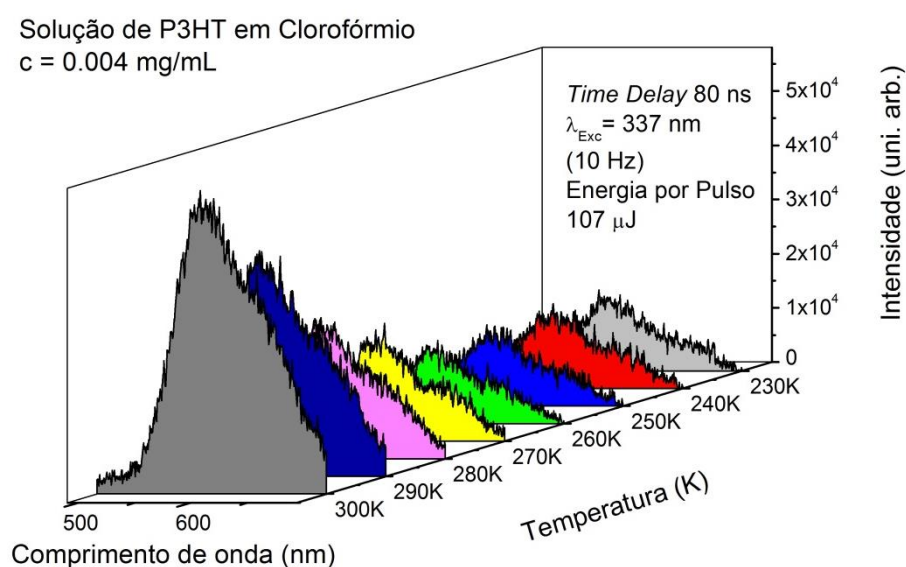


Figura 4.19 - Espectros de emissão de FA em diferentes temperaturas da solução de P3HT para um time delay de 80 ns. A excitação da solução foi feita com um laser pulsado emitindo em 337 nm e os parâmetros utilizados nessas medidas estão mostrados na tabela 4.3.

Portanto, temos duas características que sustentam a hipótese que o mecanismo ATT é o mecanismo gerador de FA na solução de P3HT. São elas:

- A área integrada dos espectros de FA varia quadraticamente com a energia por pulso (potência do laser) em um regime de baixa intensidade de excitação e para energias por pulso mais altas existe um indicativo de mudança de inclinação de 2 para 1;
- A intensidade de FA aumenta com o aumento da temperatura, devido à maior probabilidade de dois estado tripletos se aniquilarem, embora não saibamos exatamente quão efetivo sejam os processos de decaimento não-radiativos face ao de ATT.

4.2.2 Amostra P3HT em filme

Para complementação da investigação do mecanismo gerador de FA no polímero P3HT, fizemos uma amostra em filme para esse polímero. A amostra em filme de P3HT foi fabricada a partir de uma solução contendo 50% de solução de P3HT com concentração de 4.3 mg/mL em Tolueno e 50% de solução de Zeonex® com concentração de 170 mg/mL em Tolueno. A figura 4.5 mostra a emissão e a absorção dessa amostra em filme.

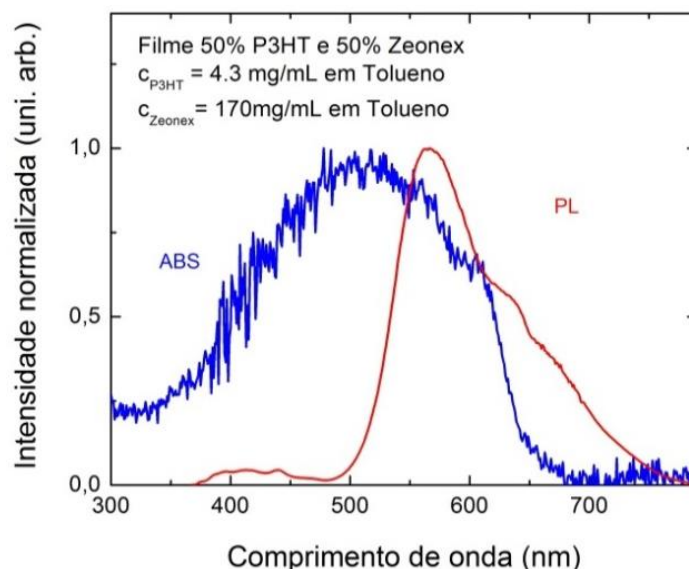


Figura 4.20 – Em azul o espectro de absorção e em vermelho o espectro de emissão (PL) da amostra em filme do P3HT fabricado com uma solução contendo 50% de solução de P3HT e 50% de solução de Zeonex®. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (294 K). Todos os espectros estão normalizados. Na medida de PL, o filme foi excitado por um laser CW emitindo em 375 nm.

Na figura 4.21 estão mostradas as curvas de emissão em diferentes temperaturas para o filme de P3HT em Zeonex®. Para a realização dessas medidas, a amostra estava em contato direto com gás Hélio. Não observamos grandes mudanças na intensidade de emissão em função da temperatura, mas podemos observar que em altas temperaturas a emissão da amostra é menor. A explicação para isso, como já foi dito anteriormente, é que em altas temperaturas a desordem térmica das moléculas é maior e efeitos de espalhamento de portadores para estados de defeitos são altamente prováveis, o que causa a diminuição da intensidade de emissão. No entanto, podemos ainda supor que no processo de excitação do P3HT haja uma significativa taxa de cruzamento intersistema (CIS), transferindo excitons dos estados singletos para os estados tripletos. Essa taxa de CIS, entretanto, deve diminuir relativamente pouco para temperaturas cada vez menores, o que explicaria o fraco aumento da intensidade de PL com a diminuição da temperatura (Fig. 4.21). Considerando esse cenário de transferência de estados singletos para estados tripletos via processos CIS, com uma diminuição gradativa, mas relativamente fraca com a diminuição da temperatura,

explicaríamos igualmente os resultados observados para a redução da emissão de FA nas figuras 4.19 e 4.24 para menores temperaturas. Ou seja, temos uma geração de estados tripleto que são transferidos via CIS com uma taxa que diminui fracamente com a diminuição da temperatura e que retorna aos estados singletos na forma de FA da mesma maneira.

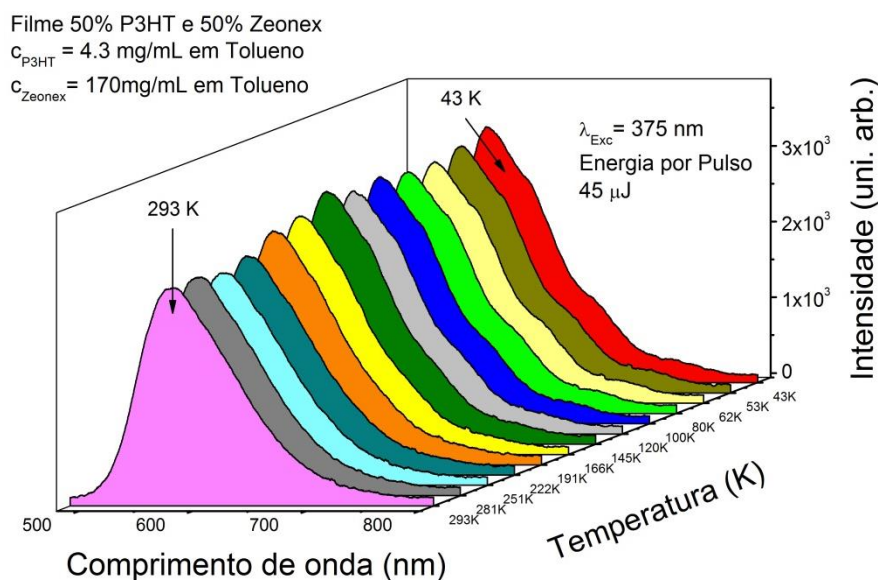


Figura 4.21 - Espectros de PL em diferentes temperaturas para o filme de P3HT em Zeonex®. O filme foi excitado por um laser CW emitindo em 375 nm.

Foram realizadas no filme de P3HT (fig. 4.22) medidas de decaimento temporal com o comprimento de onda de coleta em 566 nm (pico puramente eletrônico) e em 639 nm (ombro indicativo do primeiro pico vibrônico). As medidas de decaimento temporal foram feitas no sistema de TCSPC localizado na Universidade de Durham. Após coletarmos as curvas de decaimento, elas foram ajustadas por uma função bi-exponencial através do programa *Globals*. Obtemos assim os pesos I_i relativos e os tempos característicos τ_i ($i = 1$ e 2) dos decaimentos que estão mostrados, respectivamente, dentro das figuras 4.22a e 4.22b. Os valores dos tempos médios de decaimento para o comprimento de coleta em 566 nm e 639 nm são, respectivamente, 461 ps e 509 ps.

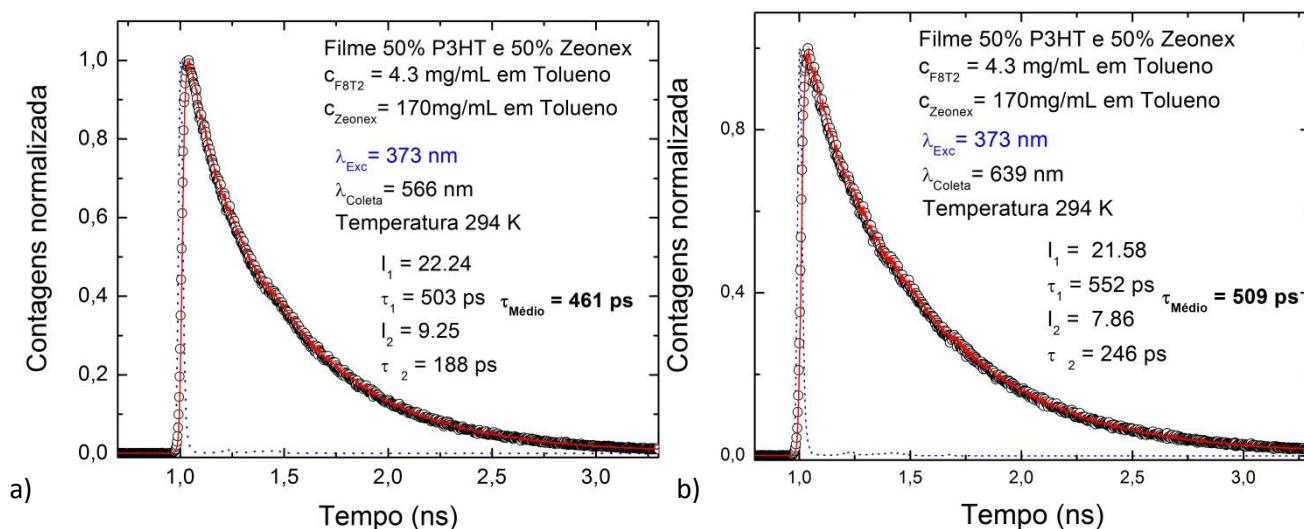


Figura 4.22 - Medidas de decaimento temporal para a amostra de P3HT em filme. As curvas tracejadas em azul representam o pulso do laser. As curvas de decaimento são apresentados em termos de círculos abertos e as curvas de ajuste pelas linhas cheias em preto. As curvas de ajustes foram obtidas via o programa *Globals*, que nos fornece os parâmetros I_i e τ_i (onde i é representa a quantidade de termos utilizados no processo de ajuste). À esquerda temos a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 566 nm e à direita a curva de decaimento tomada para o comprimento de onda de coleta em 639 nm. Todas as curvas estão normalizadas. A excitação da solução foi feita em temperatura ambiente (294K) e utilizando um laser pulsado emitindo em 373 nm.

Na figura 4.23 estão mostrados os espectros de fotoluminescência e fotoluminescência atrasada para o filme de P3HT em Zeonex® sob vácuo. O espectro de PL é o mesmo mostrado na figura 4.20. Os parâmetros experimentais externos utilizados para obtenção do espectro de FA são apresentados na tabela 4.4.

<i>Time Delay</i>	Tempo de integração	<i>Frames</i>	Voltagem	<i>Slit</i>	Linha do laser de excitação	Energia por pulso do laser
80 ns	40 μs	200	950	1 mm	337 nm	106 μJ

Tabela 4.4 - Parâmetros introduzidos no *software* de controle da montagem experimental utilizados na medida de fluorescência atrasada da amostra de P3HT em filme.

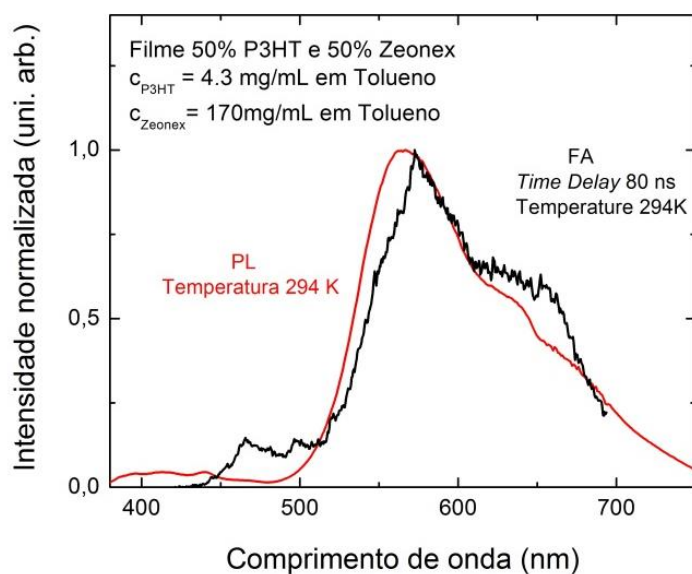


Figura 4.23 - Em vermelho o espectro de emissão (PL), em preto o espectro de FA com *time delay* de 80 ns. Todos os espectros estão normalizados e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. A excitação do filme foi feita por um laser CW emitindo em 375 nm para obtenção do espectro de PL e por um laser pulsado emitindo em 337 nm para obtenção do espectro de FA.

Os espectros de PL e de FA nessa amostra se assemelham muito, resultado que já era esperado, pois as duas emissões originam-se das mesmas transições ópticas ($S_1 \rightarrow S_0$).

Medidas de FA para o filme de P3HT em Zeonex® foram realizadas em diferentes temperaturas (fig. 4.24) em um criostato de dedo frio. Os parâmetros experimentais para a aquisição desses espectros são os apresentados na tabela 4.4 com o filme de P3HT sob vácuo.

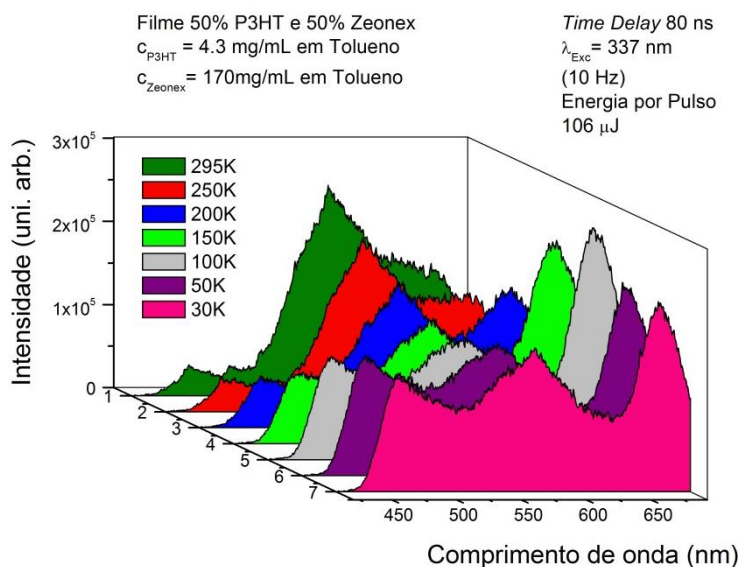


Figura 4.24 - Espectros de emissão de FA em diferentes temperaturas do filme de P3HT em Zeonex® para um time delay de 80 ns. A excitação do filme foi feita com um laser pulsado emitindo em 337 nm e os parâmetros utilizados nessas medidas estão mostrados na tabela 4.4.

Observamos que à medida que a temperatura diminui o pico centrado no comprimento de onda de 650 nm aumenta de intensidade. Trata-se de uma emissão fosforescente, uma vez que quanto menor a energia térmica da amostra, menor a probabilidade da ocorrência de emissão não-radiativa e maior a probabilidade de emissão fosforescente. Outra característica que dá suporte a essa suposição é que essa emissão ocorre em uma região de menor energia, correspondente à transição $T_1 \rightarrow S_0$. Logo, na amostra de P3HT em filme observamos a emissão de FA e a emissão fosforescente no mesmo espectro.

Foram realizadas medidas em diferentes energias por pulso do laser de excitação em duas temperaturas diferentes. A primeira sequência de medidas foi realizada com a temperatura em 294 K (fig. 4.25a) e a segunda sequência realizada com a temperatura em 30 K (fig. 4.26a). Todas essas medidas foram realizadas no mesmo criostato de dedo frio, utilizando-se os parâmetros descritos na tabela 4.4 com o filme de P3HT em Zeonex® sob vácuo.

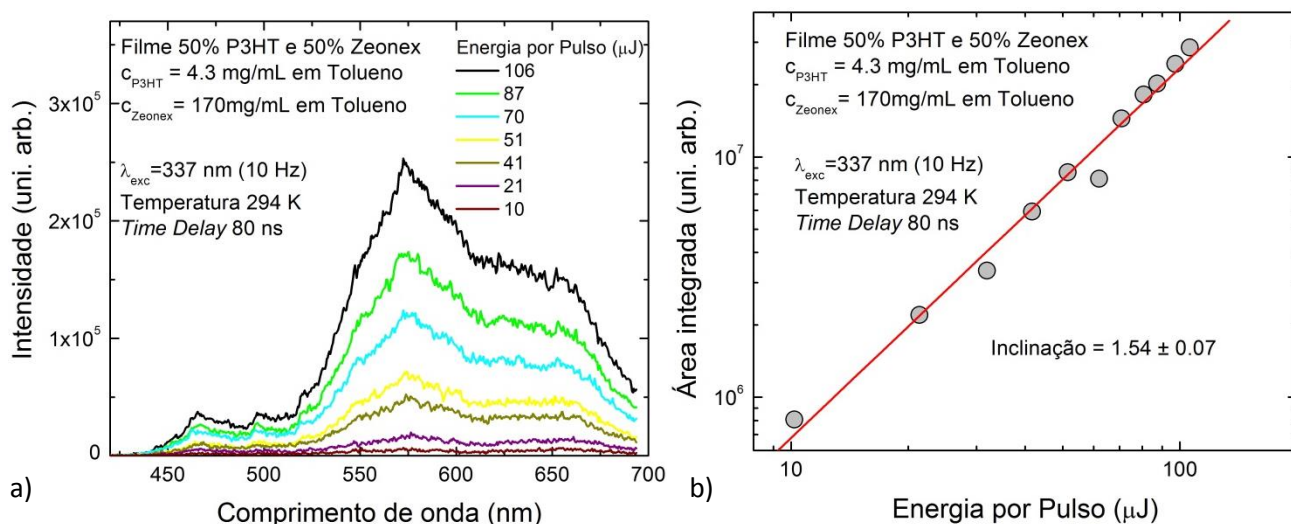


Figura 4.25 - Em a) espectros de emissão de FA em diferentes energias por pulso do laser de excitação. Em b) gráfico obtido com a área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho as retas que melhor ajustam esses pontos. O filme foi excitado à temperatura de 294 K por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

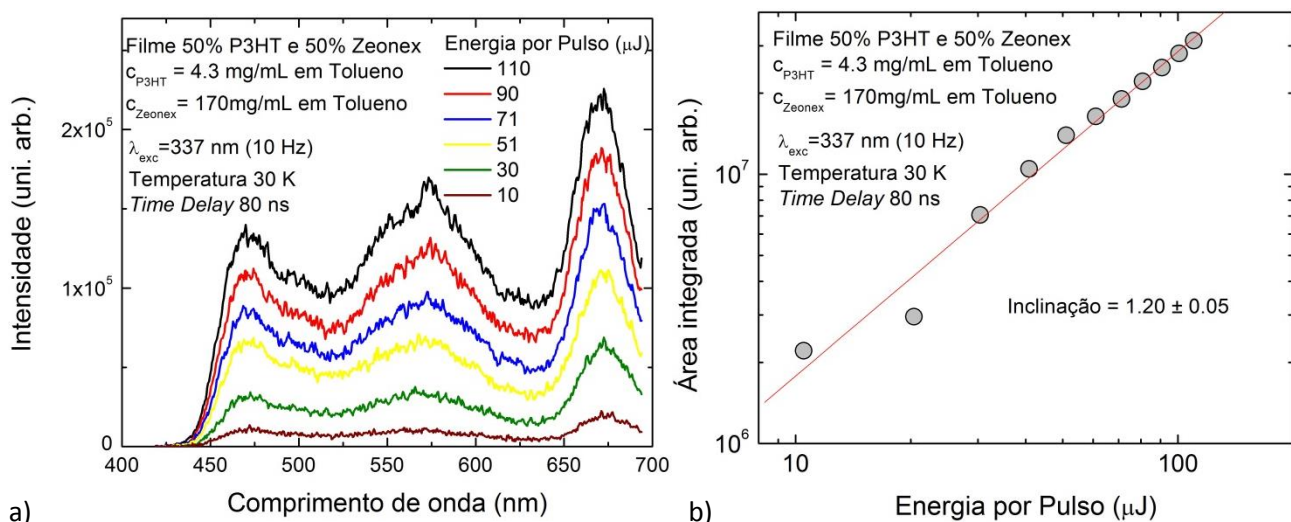


Figura 4.26 - Em a) espectros de emissão de FA em diferentes energias por pulso do laser de excitação. Em b) gráfico obtido com a área integrada de cada emissão em função da energia por pulso. Tem-se em vermelho as retas que melhor ajustam esses pontos. O filme foi excitado à temperatura de 30 K por um laser pulsado emitindo em 337 nm.

Nas duas sequências de medidas, figs. 4.25a e 4.26a, observamos que a emissão de FA da amostra aumenta com o aumento da energia por pulso do laser de excitação. Foi também observado que a intensidade de FA, tanto em solução quanto em filme (figs. 4.19 e 4.24), aumentava com o aumento da temperatura. Portanto, inferimos que os processos CIS induzem um aumento de estados tripletos durante a excitação da amostra e os processos CIS inversos são induzidos pelo aumento da temperatura, devido a maior probabilidade de colisões entre estados tripletos, como já dito anteriormente. Assim, os processos CIS

estariam envolvidos tanto no mecanismo de ATT como no de TADF para gerar a FA. O comportamento da intensidade de FA com o aumento da potência para a solução de P3HT (Figs. 4.17 e 4.18) indica, entretanto, uma inclinação de 2, favorecendo o mecanismo de ATT. Os valores das inclinações nas figuras 4.25b (294 K) e 4.26b (30 K) da intensidade integrada de emissão de FA em função da energia por pulso do laser para o filme de P3HT são 1.54 ± 0.07 e 1.20 ± 0.05 , respectivamente. Esses valores foram obtidos tomando-se a área integrada total da emissão, pois não há como separar as regiões de emissão de FA da região de emissão fosforescente. Essas regiões apresentam uma significativa sobreposição e as inclinações refletem os pesos das contribuições relativas de uma inclinação 2 (mecanismo ATT) e de uma inclinação 1 (emissão fosforescente).

Assumiremos aqui que a assinatura de uma inclinação 2, observada na solução de P3HT nas figuras 4.17 e 4.18, não deve se alterar devido à uma nova conformação molecular a partir da variação de solução para filme em Zeonex®. Nas duas configurações a concentração de P3HT por volume permanece relativamente baixa e o mecanismo de ATT deve ser o mecanismo principal na geração da FA neste polímero conjugado.

Capítulo 5: Conclusão

O objetivo desse trabalho foi analisar a contribuição dos estados tripleto nas propriedades ópticas de polímeros conjugados, estudando os processos de fluorescência atrasada (FA) em materiais poliméricos. Este é um tema bastante estudado atualmente pela comunidade científica internacional. (F. B. Dias, 2013) (V. Jankus, 2013) (A. Endo, 2009) O motivo desse interesse está ligado a processos que resultem numa maior eficiência de emissão em dispositivos *OLEDs* (*Organic Light Emitting Diodes*). Nesses dispositivos ópticos eletrônicos, os excitons que contribuem para sua eficiência são os excitons que decaem do primeiro estado excitado singleto para o estado singleto fundamental. A emissão fosforescente, provinda do decaimento do primeiro estado excitado tripleto para o estado singleto fundamental, não contribui de forma eficiente em temperatura ambiente, como foi discutido no trabalho. Dessa forma, inúmeros estudos investigam mecanismos capazes de aumentar o número de transições $S_1 \rightarrow S_0$ em moléculas poliméricas a fim de aumentar a eficiência de *OLEDs*. As moléculas poliméricas são encontradas em filmes finos na camada ativa desses dispositivos. A busca pelo aumento da eficiência dos dispositivos é de extrema importância, uma vez que temos ainda um limite intrínseco fundamental na eficiência dos dispositivos *OLEDs*. Esse limite intrínseco é dado pela estatística de que apenas 25% dos excitons formados na eletroluminescência podem contribuir para a emissão do dispositivo. Esse valor baixo é devido ao fato de que para cada evento de recombinação elétron-buraco na eletroluminescência, a probabilidade de se formar um exciton no estado singleto é de 25% e de se formar um exciton no estado tripleto é de 75%.

Aumentar a emissão radiativa via mecanismos de fluorescência atrasada apresenta-se como uma solução para aumentar a taxa de emissão dos estados singleto contribuintes na eficiência de *OLEDs*. A fluorescência atrasada proveniente do mecanismo aniquilação tripleto-tripletto (ATT) e do mecanismo termicamente ativado (TADF), levam à formação de estados singleto excitados adicionais. Esses estados adicionais elevam a estatística inicial, na qual apenas 25% dos excitons provenientes da eletroluminescência poderiam contribuir para a eficiência dos dispositivos.

Realizamos a investigação da origem da fluorescência atrasada (FA) em dois materiais, o copolímero F8T2 (*Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene)*) e o polímero P3HT (*Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)*). Fizemos medidas ópticas utilizando diferentes técnicas experimentais em dois conjuntos de amostras: amostras em solução e amostras em filmes com Zeonex® (material plástico translúcido que não altera as propriedades ópticas do polímero).

Capítulo 5 - Conclusão

Supomos que os mecanismos geradores de FA nas amostras em solução e filmes em Zeonex® do mesmo material não se alteram. Nos dois conjuntos as concentrações de polímero por volume permanecem relativamente baixas, similares às amostras em solução. Dessa forma, os resultados provenientes dos dois conjuntos de amostras nos auxiliam em análises voltadas para a mesma conjectura.

Nas amostras fabricadas com o copolímero F8T2, concluímos que o mecanismo gerador de fluorescência atrasada é o mecanismo termicamente ativado (TADF). Na amostra de F8T2 em solução, essa hipótese tem como base o fato do comportamento linear no gráfico da área integrada de emissão de FA em função da potência do laser utilizado para excitar as amostras.

Na amostra de F8T2 em filme com Zeonex®, obtivemos três características que confirmam o mecanismo TADF como o mecanismo gerador de FA. O primeiro é que a área integrada dos espectros de FA possui um comportamento linear com a potência do laser em uma larga faixa de potência, em medidas realizadas em três temperaturas distintas, 50 K, 210 K e 294 K. A segunda característica é que a intensidade de FA aumenta com o aumento da temperatura, característica observada claramente até 210 K. O decréscimo da intensidade de FA para temperaturas acima de 210 K foi interpretado devido a uma maior taxa de emissão não-radiativa ativada pelo aumento gradativo da desordem térmica. Esse comportamento é um indicativo essencial do mecanismo TADF. Outra importante característica que sustenta essa investigação é o fato do ΔE_{ST} (*gap* de energia entre os estados excitados T_1 e S_1) da amostra encontrar-se dentro da região de energia que esse mecanismo foi observado ocorrer.

Nas amostras fabricadas com o polímero P3HT, demonstramos que o mecanismo gerador de fluorescência atrasada é o mecanismo de aniquilação tripleto-tripletto (ATT). Na amostra de P3HT em solução, essa suposição foi sustentada com base na mudança de inclinação do gráfico da área integrada de emissão de FA em função da potência do laser, de aproximadamente 2 para aproximadamente 1 em uma larga faixa de potência. Obtivemos essa mudança de inclinação nas medidas realizadas em duas temperaturas distintas, 294 K e 230 K. Outra característica é que a intensidade de FA aumenta com o aumento da temperatura, isso é esperado devido à maior probabilidade de dois estados tripletos se aniquilarem sob condição de altas desordens térmicas.

Na amostra de P3HT em filme com Zeonex®, as medidas que fornecem a inclinação do gráfico da área integrada de emissão de FA em função da potência do laser possuem valores entre 1 e 2 em uma larga faixa de potência, em duas temperaturas distintas, 30 K e 294 K.

Capítulo 5 - Conclusão

Esses valores obtidos da inclinação foram adquiridos tomando-se a área integrada total dos espectros, pois não há como separar as regiões de emissão de FA da região de emissão fosforescente. Essas regiões apresentam uma sobreposição significativa e as inclinações refletem as contribuições relativas de uma inclinação 2 (mecanismo ATT) e de uma inclinação 1 da emissão fosforescente.

Quanto à emissão fosforescente, ela foi observada apenas nas amostras em filme com Zeonex®. Não observamos tal emissão nas amostras em solução, pois a emissão fosforescente ocorre somente sob condição de baixas temperaturas e não pudemos atingir essas condições nas amostras em solução devido a limitações experimentais.

Em resumo, caracterizamos opticamente dois materiais poliméricos promissores na fabricação de dispositivos *OLEDs*, estudando em detalhes os mecanismos de fluorescência atrasada, pois estes são capazes de aumentar consideravelmente a eficiência desses dispositivos.

Obras Citadas

A. C. Mayer S. R. Scully, B. E. Hardin, M. W. Rowell and M. D. McGehee Polymer-based solar cells [Journal] // Materials Today. - 2007. - Vol. 10. - pp. 28 - 33.

A. Endo M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato and C. Adachi Thermally Activated Delayed Fluorescence from Sn Porphyrin Complexes and Their Application to Organic Light-Emitting Diodes — A Novel Mechanism for Electroluminescence [Journal]. - 2009. - Vol. 21.

A. J. Heeger Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials [Journal] // Reviews of Modern Physics. - 2001. - Vol. 73. - p. 681.

Aldrich Sigma - Aldrich, Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) [Online]. - <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=Poly%283-hexylthiophene-2,5-diyl%29&N=0&focus=product&lang=pt®ion=BR>.

Aldrich1 Sigma - Aldrich, Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene) [Online]. - <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=Poly%289,9-dioctylfluorene-alt-bithiophene%29&N=0&focus=product&lang=pt®ion=BR>.

Araújo K. A. de S. [Book Section] // Dissertação de Mestrado. - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte : [s.n.], 2013.

B. Schweitzer V. I. Arkhipov, U. Scherf and H. Bässler Germinate pair recombination in a conjugated polymer [Journal] // Chemical Physics Letters. - 1999. - pp. 57 - 62.

Bässler A. Gerhard and H. Delayed fluorescence of a poly (p-phenylenevinylene) derivative: Triplet-triplet annihilation versus geminate pair recombination [Journal] // Journal of Chemical Physics. - 2002. - Vol. 117. - p. 7350.

Bässler Y. V. Romanovskii and H. Phosphorescence from a ladder-type conjugated polymer in solid solutions at low temperature [Journal] // Chemical Physics Letter. - 2000. - Vol. 326. - pp. 51 - 57.

Bruice P. Y. SP² Hybrid Orbitals [Book Section] // Organic Chemistry. - [s.l.] : Pearson Education Limited, 2002.

Bruice1 P. Y. Structure of a Double Bond [Book Section] // Organic Chemistry. - [s.l.] : Pearson Education Limited, 2002.

D. Hertela H. Bassler, R. Guentner and U. Scherf Triplet-triplet annihilation in a poly(fluorene)-derivative [Journal] // Journal of Chemical Physics. - 2001. - Vol. 115. - p. 10007.

F. B. Dias K. N. Bourdakos , V. Jankus , K. C. Moss , K. T. Kamtekar , V. Bhalla , J. Santos , M. R. Bryce and A. P. Monkman Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters [Journal] // Advanced Materials . - 2013. - Vol. 25. - pp. 3707 - 3714.

- Guevara E. A. C.** [Book Section] // Tese de doutorado. - Departamento de Física, Puc Rio, Rio de Janeiro : [s.n.], 2010.
- H. P. M Oliveira R. F. Cossello, T. D. Z. Akcelrud and L. Atvars** Polymeric light emitting devices [Journal] // Química Nova. - 2006. - Vol. 29. - pp. 277-286.
- H. Yamamoto J. Wilkinson, J. P. Long, K. B. H. Yamamoto, John Wilkinson, James P. Long, K. Bussman** Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes [Journal] // Nano Letters. - 2005. - Vol. 5. - pp. 2485-2488.
- J. C. de Mello H. F. Wittmann and R. H. Friend** An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency [Journal] // Advanced Materials . - 1997. - Vol. 9. - pp. 230-232.
- J. F. Rabek J. Wiley & Sons** Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers-theory and applications [Book Section]. - New York : [s.n.], 1987. - Vol. 26.
- J. W. Yu J. K. Kim, D.Y. Kim, C. Kim, N. W. Song and D. Kim** Prediction of efficient energy transfer in emissive polymer blends based on Forster radius and the excited state lifetime of acceptors [Journal] // Curr. Appl. Phys.. - 2006. - Vol. 6. - p. 59.
- J. Zhao S. Ji and H. Guo** Triplet-triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields [Journal] // RSC Advances. - 2011. - Vol. 1. - pp. 937 - 950.
- L. A. Cury K.N. Bourdakos, D. Dai, F. B. Dias and A. P. Monkman** Long range energy transfer in conjugated polymer sequential bilayers [Journal] // The Journal of Chemical Physics. - 2011. - Vol. 134. - p. 104903.
- Lakowicz J. R.** Time-Domain Lifetime Measurements [Book Section] // Principles of Fluorescence Spectroscopy. - New York : [s.n.], 1999.
- Nobel** Nobel Prizes and Laureates [Online]. - 1953. - http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1953/.
- Nobel** Nobel Prizes and Laureates [Online]. - 2000. - http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- Nogueira S. L.** [Book Section] // Dissertação de Mestrado. - Departamento de Física, Universidade federal de Uberlândia, Uberlândia : [s.n.], 2008.
- Resnick R. Eisberg and R.** Átomos Multieletrônicos - Estados fundamentais e excitação por raios X [Book Section] // Física Quântica - átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. . - Rio de Janeiro : Campus, 1979. - Vol. 26.
- Rocha-Filho R. C.** Atualidades em Química [Online]. - <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc12/v12a03.pdf>.

Santos C. Baleizao and M. N. B. Thermally Activated Delayed Fluorescence in Fullerenes [Journal] // New York Academy of Sciences. - 2008. - Vol. 1130. - pp. 224 - 234.

Silva I. F. L. Dias and M. A. T. Polímeros Semicondutores [Book Section]. - [s.l.] : Livraria da Física, 2012.

Simões J. Empresa inglesa vai licenciar tecnologia de OLED's para o Brasil [Online]. - <http://www.inovacao.unicamp.br/report/news-oleds60918.shtml>.

Simple CM Organic Semiconductor World [Online]. - <http://www.orgworld.de/>.

Swenberg M. Pope and C. S. [Book Section] // Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers. - New York : Oxford University Press, 1999.

V. Jankus E. W. Snedden, D. W. Bright, V. L. Whittle, J. A. G. Williams and A. Monkman Energy Upconversion via Triplet Fusion in Super Yellow PPV Films Doped with Palladium Tetrphenyltetrabenzoporphyrin: a Comprehensive Investigation of Exciton Dynamics [Journal] // Advanced Functional Materials. - 2013. - Vol. 23. - pp. 384 - 393.

Valadares M. M. [Book Section] // Tese de Doutorado. - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte : [s.n.], 2008.