

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Preparação e caracterização das propriedades luminescentes de blendas de poli(3-ácidotiofenoacético) com acetato de celulose ou poli(vinil álcool)

**Franciele de Oliveira Freitas Bergamaski**

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências, área de concentração: Físico-Química
--

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

Co-orientadora: Prof(a) Dr(a) Yara Galvão Gobato

\*Bolsista: FAPESP Processo: 2005/05845-1

São Carlos - SP

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B493pc

Bergamaski, Franciele de Oliveira Freitas.

Preparação e caracterização das propriedades luminescentes de blendas de poli(3-ácido-tiofenoacético) com acetato de celulose ou poli(vinil álcool) / Franciele de Oliveira Freitas Bergamaski. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 154 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

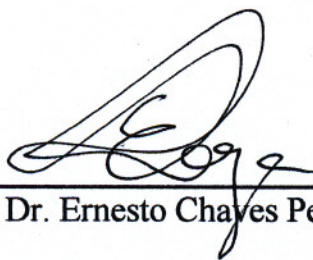
1. Polímeros. 2. Fotoluminescência. 3. Politiofenos. 4. Blendas poliméricas. I. Título.

CDD: 547.7 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de Doutorado da candidata **Franciele de Oliveira Freitas Bergamaski**, realizada em 19 de novembro de 2010:*



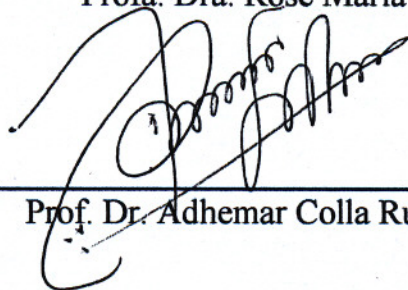
---

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza



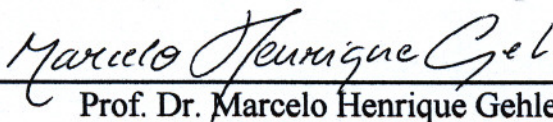
---

Profa. Dra. Rose Maria Carlos



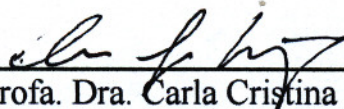
---

Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



---

Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen



---

Profa. Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

*Dedico este trabalho a minha mãe, Noêmia,  
E ao meu esposo Kleber.*

*Quão insondáveis Seus juízos e Seus caminhos.*

*Quão profunda riqueza,*

*O saber e a ciência de Deus.*

*Porque Dele, por Ele e para Ele*

*São todas as coisas.*

*A Ele a glória para sempre.*

*Rom. 11: 33-36*

## ***Agradecimentos***

*Muitas pessoas, de diferentes maneiras e em diferentes oportunidades, contribuíram para a realização deste trabalho. Minha gratidão e reconhecimento a todos que, de um modo ou de outro, estiveram comigo no decorrer desse período de doutorado.*

*Agradeço, ao meu orientador - Prof. Dr Ernesto Chaves Pereira, pela atenção que me dispensou, pelo acompanhamento na pesquisa e pela orientação. Por todos os ensinamentos e pela oportunidade, o meu muito obrigada.*

*Agradeço a Profa. Dra. Yara Galvão Gobato, Co-orientadora deste Projeto de Pesquisa, que abriu as portas de seu laboratório para que este trabalho fosse realizado, por toda atenção e pela paciência na orientação e acompanhamento nas medidas de Fotoluminescência.*

*Convém lembrar que parte desta pesquisa foi realizada em colaboração com o Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da UNICAMP, através da Profa. Dra. Maria José S. P. Brasil. Manifesto a minha gratidão à professora Maria pelo tempo dedicado a mim e pela orientação que me foi tão gentilmente oferecida.*

*Aos amigos do Laboratório de Química: Janaina Soares Santos, Mariana Sikora, Adriane Rosário, Paola Daniele Marreto, Cristiane Pontes de Oliveira, Fábio Ricardo Bento, Luciana Zidói, Luciana Sanches, Valéria Fernandes, Francisco Trivinho Strixino, Maria Elvira Bello, Djenaine Souza, Aleksandro Zimmer, Adriano Cezar Rabelo, Emerson Costa Rios, Renato Freitas, Aline Carlos de Oliveira, Leandro Aparecido Pocrifka, Luis Fernando Marchesi, Murilo Gromboni, Roberto de Matos, Fernando Cristovan, Zilene Alves, Marco*

*Antônio, Rodrigo Maracajá. Pela ajuda, amizade e pelo agradável ambiente de trabalho.*

*Agradeço também à pós-doutora Ângela Ortiz De Zevallos, pela ajuda nas medidas de Fotoluminescência resolvida no tempo e aos amigos do Laboratório de Fotoluminescência do Departamento de Física da UFSCar: Helder, Daniel, Lara, Edmilson e Anibal pelo apoio, conversas e incentivo.*

*Ao Roberto e a Cristiane, pela ajuda na realização e tratamento nas imagens de Microscopia de Força Atômica.*

*À Priscila, por ter-me auxiliado sempre nos relatórios financeiros, realizando-os com muita competência e dedicação e pela amizade. Às secretárias do Departamento de Química: Rose, Luciane e Ariane, sempre cordiais e dispostas a ajudar. Aos técnicos: Ademir, Edilson e Amarildo, pela confecção de vidrarias, suportes e câmara seca.*

*Aos membros da banca, por dedicarem parte de seu tempo a este trabalho.*

*Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) pela infraestrutura concedida e aos órgãos de fomento: FAPESP (processo 2005/02845-1), CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.*

*Aos amigos que me ajudaram incentivando-me em cada etapa desta jornada; que suportaram minhas indisposições, sem, no entanto, deixar de encorajar-me. Em especial à Jana, pela grande amizade e disposição para conversar... Agradeço pelos incensos que me dava, com uma fragrância para cada ocasião; Paola, sempre animada e otimista; obrigada por tudo, principalmente pelas risadas, os cafezinhos com chantilly, as broas e os momentos maravilhosos compartilhados; À Dri, pela amizade e por ter me acolhido tão gentilmente em sua*

*casa; À Mari, por sempre ter um tempinho para as conversas descontraídas e pelos cafezinhos; À Cris, por ser tão prestativa e amiga; Aos meus amigos: Fábio Bento e Luciana Zidói, pela amizade, companhia, pelas risadas e pelos chopes nos fins de tarde. Estes, com certeza, guardarei para sempre em meu coração.*

*À Iza, não só pelas excelentes aulas de inglês, mas também pela amizade que construímos, pelo apoio e incentivo de sempre. Eternamente grata à Iza e Marcelo, por terem aberto as portas da sua casa e me acolhido durante os últimos meses de finalização deste trabalho.*

*À Elizângela e Thais, pela amizade, carinho e companheirismo durante o período de convivência, quando residimos na mesma casa.*

*Ao Kleber, uma pessoa muito especial, que surgiu na minha vida transformando-a em algo melhor; que sempre me encorajou a continuar, a fazer mais e melhor. Obrigada pela compreensão e pelo apoio quando precisei ficar em São Carlos para concluir o doutorado, pelas preocupações com a minha saúde, bem estar... enfim, obrigada por tudo.*

*Por fim, uma palavra de enorme apreço a minha família: Kleber, Glaucia, Glauber, Adenis, Gabriel. Em especial à Vó Bia, pelas orações e a minha mãe, Noêmia, pelo exemplo de força, luta, honestidade, caráter e por ter cumprido muito bem o papel de mãe e pai. Por todo amor, carinho e educação que me deu.*

*Muito obrigada!*



## **LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS**

HOMO - Orbital Molecular mais alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO - Orbital Molecular mais baixo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

LEDs - Diodos emissores de luz (Light-Emitting Diodes)

OLEDs - Diodos orgânicos emissores de luz (Organic Light-Emitting Diode)

PLED - Diodos Poliméricos Emissores de Luz (polymer light emitting diodes)

UV/Vis - Região espectral Ultravioleta/Visível

S0 - Estado singlete Fundamental

S\* - Estado singlete Excitado

CI - Conversão Interna

CIS - Cruzamento Intersistemas

RV - Relaxao Vibracional PL Fotoluminescência (Photoluminescence)

PL - Fotoluminescência (Photoluminescence)

EL - Eletroluminescência (Eletroluminescence)

PLE - Fotoluminescência de Excitao (Photoluminescence Excitation Spectroscopy)

MEE - Mecanismo de Transferência de Energia de Excitao

LBL - Técnica de montagem molecular camada-a-camada (layer-by-layer)

LB - Langmuir-Blodgett AFM Microscopia de Força Atômica (Atomic Force microscopy)

FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho (Fourier transform infrared spectroscopy)

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

k - Constante de Boltzmann

DSC - Calorimetria exploratória diferencial de varredura (Differential Scanning Calorimetry)

TGA - Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)

PLRT - Fotoluminescência Resolvida no Tempo (Time Resolved Photoluminescence – TRPL)

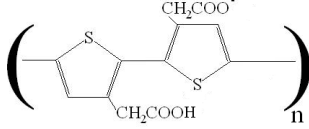
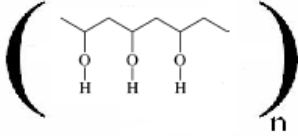
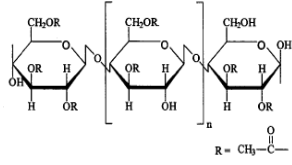
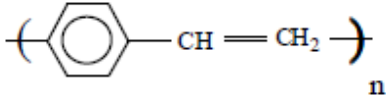
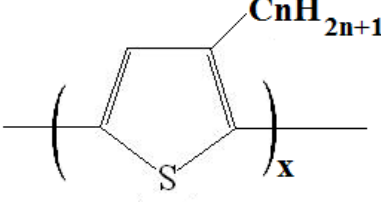
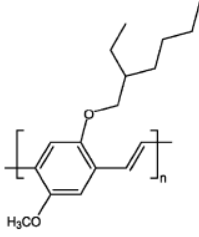
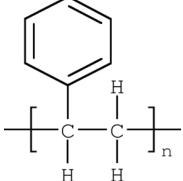
SC - câmera rápida (streak camera)

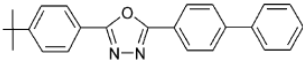
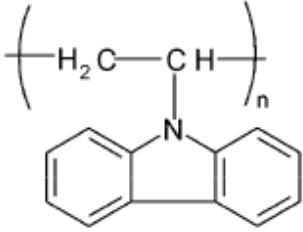
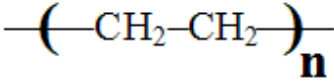
CW - Onda Contínua (Continuous Waves)

CCD - câmera (charge-coupled device)

MCP - Placa Micro-canal

## ESTRUTURAS DOS MEROS APRESENTADOS NESTA TESE

3-ácidotiofenoacético (TAA)	
Poli(vinil álcool) (PVA)	
Acetato de celulose (AC)	
Poli(parafenilenovinileno) PPV	
Poli(3-alquiltiofeno) (P3AT)	
Poli [2-metoxi-5-(20-etilexoxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV)	
Poliestireno (PS)	

<p>2-(4-bifenilil)-5(4-tert-butil-fenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD)</p>	
<p>Poli(N-vinilcarbazol) PVK</p>	
<p>Polietileno (PE)</p>	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Amostras de PTAA preparadas por <i>casting</i> e <i>spin coating</i> da solução de hidróxido de amônia e suas espessuras.....	40
Tabela 2: Soluções da blenda de PVA/PTAA e de PTAA puro. ....	75
Tabela 3: Amostras de PTAA e das blendas de PTAA com PVA ou AC preparadas por <i>casting</i> .....	76
Tabela 4: Comprimento de onda máximo dos espectros de absorção e de PL e Deslocamentos de Stokes para as blendas de PTAA com AC ou PVA.....	87
Tabela 5: Amostras de PTAA e das blendas de filmes PTAA com PVA ou AC preparadas por <i>casting</i> .....	106
Tabela 6: Soluções da blenda de PVA/PTAA e de PTAA puro. ....	106

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares.....	6
Figura 2: Diagrama de Jablonski: fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas.....	8
Figura 3: Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.....	11
Figura 4: Desenho Ilustrativo do suporte utilizado para prender os filmes e realizar as medidas de emissão e absorção.....	22
Figura 5: Desenho ilustrativo do sistema utilizado na síntese do PTAA.....	24
Figura 6: Representação esquemática do oligômero de 3-ácidotiofenoacético (TAA).....	24
Figura 7: (A) Desenho esquemático do aparato experimental utilizado e (B) Foto ilustrativa da instalação do aparato de fotoluminescência, (1) Criostato (2) filtro de densidade neutra, (3) Lente, (4) laser de Argônio, (5) Espectrômetro.....	27
Figura 8: Sistema Ótico do espectrofotômetro utilizado.....	28
Figura 9: Representação do oligômero de politiofeno.....	30
Figura 10: Fotografia da Amostra A (filme casting) e Amostra B (filme spin-coating).....	39
Figura 11: Ilustração de funcionamento da técnica de Microscopia de Força Atômica.....	42
Figura 12: Quantificação da área média de cada defeito a partir de uma imagem de AFM, 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ , da Amostra E (32 $\mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos.....	44

Figura 13: Quantificação da área média dos defeitos a partir de uma imagem de AFM, 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ , da Amostra E (32 $\mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos. ....	45
Figura 14: Quantificação da área média dos defeitos a partir de uma imagem de AFM, 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ , da Amostra E (32 $\mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos. ....	46
Figura 15: Espectros de absorção e PL para Amostra A, PTAA (5 $\mu\text{m}$ ), antes e depois da fotoirradiação com laser 458 nm Ar+ a 50 mW/cm <sup>2</sup> . (—) 0 min., 20 min (—) e 195 min (—). ....	47
Figura 16: Dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para a Amostra A irradiada à 50 mW/cm <sup>2</sup> . ....	49
Figura 17: Dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para Amostra B à 50 mW/cm <sup>2</sup> (—■—) e 250 mW/cm <sup>2</sup> (—□—). ....	50
Figura 18: Espectros de absorção e PL para Amostra B (filme spin-coating 1,4 $\mu\text{m}$ de espessura) antes e depois da fotoirradiação com laser 458 nm Ar+ à 50 mW/cm <sup>2</sup> . (—) 0 min., 40 min (—) e 65 min (—). ....	51
Figura 19: Espectros de absorção e emissão para Amostra B (filme spin-coating 1,4 $\mu\text{m}$ de espessura) antes e depois da fotoirradiação com laser 458 nm Ar+ à 250 mW/cm <sup>2</sup> . (—) 0 min., 36 min (—) e 79 min (—). ....	52
Figura 20: Espectros de FTIR antes, (—) 0 min., e depois, (—) 205 min., da fotoirradiação com laser 458 nm Ar+ para a Amostra C, à 250 mW/cm <sup>2</sup> durante 205 min. O inset mostra a dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para a Amostra C (9 mm). ....	53
Figura 21: Espectros de PL antes e após a fotoirradiação e intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação (inset) para a Amostra D (27 $\mu\text{m}$ ) a	

458 nm laser de íon Ar+, 1 mW. (a) (—) 0 min, (—) 124 min em ar, (b) (—) 0 min, (—) 83 min vácuo.....	57
Figura 22: Espectros de PL antes e depois da fotoirradiação, (—) 0 min, (—) 89 min. Amostra D (27 $\mu\text{m}$ ), 458 nm do laser de íon Ar+, 1 mW e 10 K. ....	59
Figura 23: Dependência da Intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação. Amostra D (27 $\mu\text{m}$ ), 458 nm do laser de íon Ar+, 1 mW e 10 K. ....	59
Figura 24: Espectros de PL antes e depois da fotoirradiação com 458 nm do laser de íon Ar+: (—) 0 min, (—) 45 min à 1 mW e 298 K e dependência da Intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação (inset). Amostra D (27 $\mu\text{m}$ ). ....	60
Figura 25: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B) com espessura de 1,4 $\mu\text{m}$ antes da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ (a) e 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ (b). ....	62
Figura 26: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B) com espessura de 1,4 $\mu\text{m}$ depois da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ (a) e 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ (b). ....	62
Figura 27: Imagem de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B – 1,4 $\mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação com um aumento de 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ . ....	63
Figura 28: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 $\mu\text{m}$ antes da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos (a) 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ e 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ (b). ....	64
Figura 29: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 $\mu\text{m}$ depois da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ (a) e 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ (b). ....	65
Figura 30: Imagens de AFM em duas dimensões de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 $\mu\text{m}$ depois da fotoirradiação. As imagens de	



AFM foram realizadas em dois aumentos 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ (A) e 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ (B). .....	66
Figura 31: Histograma da distribuição das “bolhas” formadas na superfície do filme polimérico de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 $\mu\text{m}$ depois da fotoirradiação. Imagem de AFM realizada em 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ (a) e Imagem de AFM em 10 $\mu\text{m}$ X 10 $\mu\text{m}$ . A linha em vermelho é guia para os olhos. ....	67
Figura 32: Histograma da distribuição somente das “bolhas” mais altas (mais claras) formadas na superfície do filme polimérico de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 $\mu\text{m}$ depois da fotoirradiação. Imagem de AFM realizada em 20 $\mu\text{m}$ X 20 $\mu\text{m}$ . A linha em vermelho é guia para os olhos. ....	68
Figura 33: Espectros de absorção e emissão para os filmes das blendas de AC/PTAA 5 % (a) e PVA/PTAA 5 %. laser de íon Ar 458 nm, P = 50 mW/cm <sup>2</sup> . ....	79
Figura 34: Intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação para as blendas de PVA/PTAA (a) e AC/PTAA (b) para percentagens de PTAA diferentes. P = 50 mW/cm <sup>2</sup> . ....	81
Figura 35: Espectros de absorção e emissão para os filmes de PTAA (0,025 g - NH <sub>4</sub> OH) (a) e PVA/PTAA 5 % (b) e para soluções de 0,0025 g PTAA (NH <sub>4</sub> OH) (c) e PVA/PTAA 0,5 % (d) à 50 mW/cm <sup>2</sup> , laser de He/Cd (442 nm). ....	83
Figura 36: Espectros de absorção e emissão para os filmes de PTAA (0,05 g NH <sub>4</sub> OH) (a) e PVA/PTAA 5 % (b) e para soluções de 0,0025 g PTAA (NH <sub>4</sub> OH) (c) e PVA/PTAA 0,5 % à 50 mW/cm <sup>2</sup> , laser de He/Cd (442 nm). ...	85
Figura 37: (A) Espectros de absorção e PL para os filmes de blendas de PVA/PTAA em 5 concentrações de PTAA. laser 442 nm He/Cd à 50 mW/cm <sup>2</sup> .	

(—) 0,5 % de PTAA, (—) 1 % de PTAA, (—) 5 % de PTAA, (—) 10 % de PTAA, (—) 20 % PTAA e (—) 50 % PTAA..... 89

Figura 38: Foto ilustrativa da instalação do aparato de fotoluminescência resolvida no tempo utilizado: (1) laser de Ti/Sa; (2) laser de bombeio de argônio; (3) Autocorrelador; (4) Cristal de LiIO<sub>3</sub>; (5) Criostato; (6) Monocromador; (7) Streak-camera. .... 100

Figura 39: Esquema da montagem experimental para obtenção de espectros de fotoluminescência resolvida no tempo. .... 100

Figura 40: Imagem do decaimento da PL para uma amostra de PVA/PTAA 10 %, mostrando um transiente de PL integrado intervalo em um intervalo de 10 nm (630 a 640 nm) e um espectro de PL integrado em um intervalo de tempo de 200 ps, obtidos a partir dos dados da imagem. .... 102

Figura 41: Espectro de PL de um filme casting- NH<sub>4</sub>OH de PTAA a diferentes tempos após a excitação a temperaturas a 300 K. .... 108

Figura 42: Energia de fótons emitidos para os filmes casting: PTAA - NH<sub>4</sub>OH (—●—), PTAA - DMF (—●—), PVA/PTAA 10 % (—●—), AC/PTAA 10 % (—●—), PVA/PTAA 0,5 % (—○—) e AC/PTAA 0,5 % (—○—)..... 109

Figura 43: Transientes de PL resolvida no tempo de um filme de PTAA puro - DMF (a) e PTAA puro - NH<sub>4</sub>OH (b) à 300 K excitado a 390 nm. Em intervalos de comprimentos de onda de: 550 a 560 (—), 600 a 610 (—), 650 a 660 (—), 750 a 760 (—). .... 112

Figura 44: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de AC/PTAA 10 % (a) e PVA/PTAA 10 % (b) a 300 K excitado a 390 nm. Em intervalos de comprimentos de onda de: 500 a 510 (—), 550 a 560 (—), 570 a 580 (—), 650 a 660 (—), 750 a 760 (—). .... 113

- Figura 45: Tempo de decaimento rápido ( $\tau_R$ ) e longo ( $\tau_L$ ) em função do comprimento de onda de emissão. PTAA Puro – DMF:  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), PTAA Puro – NH<sub>4</sub>OH  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), AC/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—), PVA/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—)... 116
- Figura 46: Razão das contribuições dos tempos rápido ( $\tau_1$ ) e longo ( $\tau_2$ ),  $A_R/A_L$ , em função do comprimento de onda de emissão. (a) PTAA Puro - NH<sub>4</sub>OH (—●—), PTAA Puro – DMF (—●—) e (b) PVA/PTAA 10 % (—▲—), AC/PTAA 10 % (—▲—) ..... 118
- Figura 47: Espectro de PL das soluções de PTAA em etanol, etileno glicol, DMF e hidróxido de amônia..... 120
- Figura 48: Energia de fótons emitidos para as soluções de PTAA nos solventes: Etilenoglicol (—●—); Etanol (—●—); DMF (—●—) e NH<sub>4</sub>OH (—●—) a 300 K. .... 121
- Figura 49: Tempo de decaimento versus comprimento da solução de PTAA em etanol (—●—); NH<sub>4</sub>OH (—●—); etilenoglicol (—●—) e DMF (—●—) a 300 K. .... 122
- Figura 50: Transientes de PLRT dos filmes (—), blendas (—) PVA/PTAA 10 % (a) e AC/PTAA 10 % (b) e soluções (—) de PTAA puro em etanol (a), etileno glicol (b), dimetilformamida (c) e hidróxido de amônia (d) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K. Em 570 a 580 nm..... 124
- Figura 51: Tempo de decaimento versus percentagem de PTAA: blenda de PVA/PTAA (—●—) e blenda de AC/PTAA (—●—). .... 126
- Figura 52: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de AC/PTAA 10 % (a) e PVA/PTAA 10 % (b) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K em diferentes tempos de irradiação com o laser 532 nm, para um intervalo de comprimento de onda de 600 a 610 nm. .... 129

Figura 53: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de PTAA (DMF) (a) e PTAA (NH<sub>4</sub>OH) (b) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K em diferentes tempos de irradiação com o laser 532 nm, para um intervalo de comprimento de onda de 600 a 610 nm. .... 130

Figura 54: Tempo de decaimento vs. Tempo irradiação de 580 a 630 nm, laser 390 nm, 300 K, a diferentes tempos após a fotoirradiação com 532 nm: (a) PTAA Puro – DMF -  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), PTAA Puro – NH<sub>4</sub>OH  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), AC/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—), PVA/PTAA 10 %  $\tau_L$  (—△—). .... 131

Figura 55: Razão das contribuições dos tempos rápido ( $\tau_R$ ) e longo ( $\tau_L$ ),  $A_R/A_L$ , em função do comprimento de onda de emissão. PTAA Puro - NH<sub>4</sub>OH (—●—) e AC/PTAA 10 % (—▲—). .... 133

Figura 56: Dependência do tempo de vida em função do tempo de irradiação para potências do laser de 10 (—■—) e 150 mW (—▲—) para o filme da blenda de PVA/PTAA 10 % a 300 K, excitado a 390 nm e fotoirradiação com laser 532 nm. .... 134

Figura 57: Dependência com o tempo da intensidade da PLRT integrada a 300 K excitado a 390 nm e fotoirradiação com laser 532 nm à 150 mW: filme de PTAA puro em DMF (—●—); filme de PTAA puro em NH<sub>4</sub>OH (—●—); filmes das blendas de AC/PTAA 10 % (—▲—) e PVA/PTAA 10 % (—▲—). .... 136

## **Preparação e caracterização das propriedades luminescentes de blendas de poli(3-ácidotiofenoacético) com acetato de celulose ou poli(vinil álcool)**

### **Resumo**

Inicialmente foram estudadas as propriedades ópticas de filmes de Poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) por medidas de absorção, emissão e infravermelho. Verificou-se, ao contrário do extensivamente descrito na literatura, que a intensidade da luminescência do PTAA aumentava com o tempo de exposição ao Laser. Os resultados mostraram que a luminescência é fortemente dependente da intensidade da luz de excitação e da espessura dos filmes. Para avaliar as mudanças químicas geradas durante o aumento da luminescência, realizaram-se estudos de absorção na região do infravermelho. Observou-se uma diminuição na banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  depois da irradiação com Laser, o que pode estar relacionado com um decréscimo no número de ligações C=C e é uma possível explicação para a intensificação da luminescência. A fotoluminescência do PTAA foi estudada em alto vácuo e os resultados mostraram que o aumento da luminescência é independente da presença de oxigênio. Além disso, com a realização de medidas de fotoluminescência à 10 K, observou-se um efeito supressivo na irradiação dos filmes que pode estar relacionado com a mudança na conformação do polímero. Finalmente, realizaram-se medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, PLRT. Foram estudados filmes de PTAA e de blendas AC/PTAA e PVA/PTAA utilizando-se PLRT em picosegundos a temperatura ambiente e a baixa temperatura. Investigaram-se os transientes de PLRT para diferentes amostras de PTAA de diferentes solventes e de blendas com Acetato de

celulose (AC) ou Poli(vinil álcool) (PVA). No polímero puro e nas blendas os transientes de PL apresentaram comportamento mono e biexponenciais, entretanto o modelo monoexponencial na maioria dos casos não foi suficiente para descrever adequadamente todos os decaimentos de PL. Utilizou-se então, uma função na forma de uma soma de duas exponenciais.

## **Preparation and characterization of the luminescent properties from Poly(3-Thiopheneacetic Acid) blends with cellulose acetate or poly(vinyl alcohol)**

### **Abstract**

We have studied the optical properties of Poly(3-Thiopheneacetic Acid) (PTAA) by absorption, emission, and infrared measurements. We have observed, on the contrary of what broadly reported in the literature, that the intensity of the PTAA luminescence increased with time exposition of the Laser beam. The results have been shown that luminescence was highly dependent of the power of Laser beam excitation and of the polymeric (blends) film thickness. To evaluate the chemical changes in the course of luminescence increasing, absorption measurements in the infrared range were done. A decrease in the band of  $1560\text{ cm}^{-1}$  was observed after Laser beam irradiation, what could be related with a decrease in the number of C=C bonds, and it is a possible explanation for the luminescence intensification. The PTAA photoluminescence was studied under high vacuum showing that the increase of luminescence was not dependent of oxygen presence in the polymeric film. Besides, we have done photoluminescence measurements at temperature of 10 K and compared with that at room temperature, 298 K. In the irradiation of the films at 10 K it was observed a suppressing effect that could be related to conformational changes in the polymer structure. Finally, we have measured the time resolved photoluminescence (TRPL) of PTAA and AC/PTAA blends in picoseconds in two temperatures regime. It was investigated the TRPL transients for different samples of PTAA in several solvents and for blends with cellulose acetate (AC) or poly(vinyl alcohol) (PVA). In all samples (the pure

polymer and in the blends) the PL transients have presented behavior mono- and bi-exponentials. However, the mono-exponential model, in most cases, was not sufficient to describe adequately all PL decays. So, it was used a function in the form of two exponentials sum.



# SUMÁRIO

<b>PREÂMBULO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 Aspectos gerais dos polímeros conjugados e estrutura eletrônica. ....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Luminescência e polímeros conjugados .....</b>	<b>4</b>
<b>1.4.1 Processos intramoleculares .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4.2 Processos intermoleculares .....</b>	<b>10</b>
<b>1.5 Polímeros conjugados emissores de luz.....</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Reagentes e solventes .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Suporte para substrato .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Metodologias experimentais .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.1 Síntese do poli(3-ácidotiofenoacético), PTAA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2 Protonação do poli(3-ácidotiofenoacético).....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.3 Tratamento dos substratos .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.4 Técnica de preparação de filmes finos de PTAA-filmes <i>casting</i> .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4 Equipamentos.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.1 Espectrômetro (Fotoluminescência).....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.2 Espectrofotômetro (absorção ótica) .....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>30</b>

<b>4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	39
<b>4.2.1 Amostras</b> .....	39
<b>4.2.2 Medidas Fotoluminescência e Absorção</b> .....	40
<b>4.2.3 Medidas de Fotoluminescência em alto vácuo e em baixa temperatura</b> .....	40
<b>4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	41
<b>4.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)</b> .....	41
<b>4.2.6 Tratamento das Imagens de Microscopia de Força Atômica</b> .....	43
<b>4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
<b>4.3.1 Aumento da Intensidade da Fotoluminescência em filmes de Poli(3-ácido tiorfenoacético) induzido por irradiação com laser.</b> .....	47
<b>4.3.2 Estudo do aumento da luminescência sob vácuo e em baixas temperaturas</b> .....	55
<b>4.3.3 Efeito da irradiação com laser sobre a morfologia de amostras com espessuras diferentes</b> .....	61
<b>4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	70
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	71
<b>5.1 INTRODUÇÃO</b> .....	71
<b>5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	75
<b>5.2.1 Preparação das blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA</b> .....	75
<b>5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	78
<b>5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS</b> .....	91
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	92
<b>6.1 MOTIVAÇÃO</b> .....	92
<b>6.2 INTRODUÇÃO</b> .....	94
<b>6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	98

6.2.1 Fotoluminescência resolvida no tempo .....	98
6.2.3 Modelo Dinâmico-temporal .....	103
6.2.3 Amostras .....	105
<b>6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>107</b>
6.3.1 Espectros de Fotoluminescência Resolvida no Tempo .....	107
6.3.2 Curvas de decaimento da Fotoluminescência .....	110
6.3.2 Soluções de Poli(3-ácidotiofenoacético).....	119
6.3.2.1 Soluções de Poli(3-ácidotiofenoacético) em quatro solventes diferentes .....	119
6.3.3.2 Estudo da composição de Poli(3-ácidotiofenoacético) em Poli(vinil álcool) e acetato de celulose .....	125
6.3.4 Efeito da irradiação.....	128
<b>6.4 CONCLUSÕES</b> .....	<b>137</b>
<b>CAPÍTULO 7</b> .....	<b>139</b>
7.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	139
<b>CAPÍTULO 8</b> .....	<b>143</b>
8.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	143

## **PREÂMBULO**

Polímeros luminescentes e eletroluminescentes vêm sendo estudados intensamente nos últimos anos devido à possibilidade de aplicações destes materiais em OLEDs e outros dispositivos ópticos. Além disso, existem muitos problemas fundamentais que precisam ser convenientemente investigados. Neste sentido, este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa onde tem-se investigado os processos redox, propriedades magnéticas e ópticas de derivados de politiofenos (PT). Nestes trabalhos, observou-se pela primeira vez na literatura o efeito de intensificação da luminescência em blendas de poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) com poli(vinil álcool) (PVA). Especificamente, o objetivo desta tese de doutorado é o estudo das propriedades ópticas de PTAA na forma de filmes, em solução e a preparação de blendas de PTAA com PVA ou acetato de celulose (AC), sendo que este último é oriundo da biomassa. Desta forma, pode-se obter filmes com o PTAA em conformações distintas resultando, conseqüentemente, em diferentes propriedades ópticas. No entanto, o foco principal deste trabalho é o estudo detalhado e a compreensão dos mecanismos do aumento e/ou supressão da intensidade da fotoluminescência. Para facilitar o entendimento do que foi realizado no decorrer deste projeto de pesquisa esta tese foi subdividida em oito capítulos:

O Capítulo 1 apresenta uma abordagem sobre os aspectos gerais dos polímeros conjugados e uma discussão sobre os processos de emissão radiativa e não radiativa. Serão discutidos ainda os processos de transferência de energia e por fim, apresentada uma revisão sobre luminescência em polímeros conjugados.

O Capítulo 2 apresenta uma descrição detalhada dos principais objetivos deste trabalho.

O Capítulo 3 descreve todos os procedimentos experimentais adotados para a síntese e análise dos filmes e soluções estudadas.

O Capítulo 4 contém uma introdução sobre propriedades ópticas do politiofeno e seus derivados juntamente com os resultados obtidos para os filmes de PTAA puro em diferentes condições experimentais.

O Capítulo 5 apresenta a caracterização das blendas poliméricas estudadas pelas técnicas de absorção óptica e fotoluminescência estacionária.

O Capítulo 6 apresenta os resultados de fotoluminescência resolvida no tempo para os filmes de poli(3-ácido tiofenoacético) (PTAA) e suas blendas com poli(vinil álcool) (PVA) ou acetato de celulose (AC).

O Capítulo 7 contém as considerações finais obtidas através da interpretação dos resultados apresentados nos capítulos 3, 4 e 5.

Finalmente, no Capítulo 8 estão todas as referências utilizadas neste trabalho.

# CAPÍTULO 1

*Neste capítulo realizar-se-á uma introdução sobre os aspectos gerais dos polímeros conjugados e uma discussão sobre os processos de excitação, absorção de energia, e emissão radiativa e não radiativa. Serão discutidos ainda os processos de transferência de energia e por fim, apresentada uma revisão sobre luminescência em polímeros conjugados.*

## 1 INTRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Aspectos gerais dos polímeros conjugados e estrutura eletrônica.

Polímeros conjugados são semicondutores baseados em carbono dos quais as propriedades são largamente dominadas pela formação de orbitais  $\pi$  parcialmente delocalizados. Foram descobertos por Shirakawa e colaboradores, com a síntese e dopagem do poliacetileno em 1977<sup>1</sup>. Estes autores comprovaram que é possível aumentar a condutividade do polímero pela dopagem do material. A explicação para este aumento está relacionada à existência de portadores de carga delocalizados através das ligações  $\pi$ , levando à formação de estados de energia na região proibida, isto é, entre o: HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital e o LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

O potencial tecnológico de materiais orgânicos foi reconhecido em função da variedade de propriedades elétricas<sup>2-5</sup>, magnéticas<sup>6-8</sup> e ópticas<sup>9-14</sup> destes polímeros conjugados. Estes materiais passaram a receber atenção especial, principalmente devido ao interesse em empregá-los em dispositivos

luminescentes<sup>15-18</sup> e também no estudo fundamental dos processos fotofísicos e fotoquímicos (estrutura eletrônica, transferência de energia e formação de filmes finos) que ocorrem nos mesmos.

A configuração eletrônica nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  em polímeros orgânicos é responsável pela alternância de ligações simples e duplas ao longo da molécula e é denominada conjugação. Essas moléculas conjugadas com seus orbitais moleculares  $\pi$  são genericamente chamados de sistemas  $\pi$ -conjugados. Nos sistemas  $\pi$ -conjugados, os elétrons  $\pi$  dos orbitais moleculares comportam-se de um modo especial, como elétrons fracamente ligados que podem se mover ao longo do segmento conjugado da molécula ao invés de serem localizados numa região particular da mesma, como são os elétrons da ligação  $\sigma$ .

## **1.2 Luminescência e polímeros conjugados**

A luminescência (emissão de luz) em polímeros conjugados é resultado da recombinação de um elétron excitado, pertencente à banda LUMO (banda de condução), com um buraco na banda HOMO (banda de valência), o par elétron-buraco é chamado de éxciton.

Os diferentes tipos de luminescência são classificados de acordo com o tipo de fonte de energia utilizado: uma reação química, quimiluminescência; quando a luminescência é produzida pela passagem de uma corrente elétrica através de um semicondutor, eletroluminescência; quando a fonte de excitação é mecânica, triboluminescência; quando a fonte de excitação é um feixe de elétrons, catodoluminescência e para a fotoluminescência, a energia é fornecida por meio de absorção de luz<sup>19</sup>.

Os espectros de absorção fornecem informações a respeito do intervalo de comprimento de onda no qual a molécula absorve energia e, portanto, da energia relacionada ao quantum de luz absorvido segundo a equação:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde:  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação incidente,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $c$  é a velocidade da luz

Em condições normais, as moléculas estão no estado vibracional de menor energia ou estado eletrônico fundamental. A absorção de um fóton de radiação irá excitar as moléculas para um estado eletrônico de energia maior bem como para os diversos níveis vibracionais e rotacionais deste estado eletrônico. O espectro de absorção será, portanto, composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais e rotacionais possíveis dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição.

Os espectros de absorção de átomos consistem de linhas estreitas, enquanto os espectros de absorção de moléculas podem mostrar uma banda larga na região do UV/Vis. Estes podem exibir alguma estrutura vibracional, particularmente no caso de moléculas rígidas. Em se tratando de moléculas poliatômicas. Estas possuem uma grande quantidade de modos normais de vibração de várias frequências que apresentam níveis de energia muito próximos, como resultado do alargamento de linha devido à não homogeneidade das interações entre as moléculas e o meio<sup>20</sup>.



Uma vez que os estados eletrônicos são acoplados com os estados vibracionais da molécula, os espectros de absorção e emissão podem ser esquematizados de acordo com a Figura 1<sup>21</sup>.

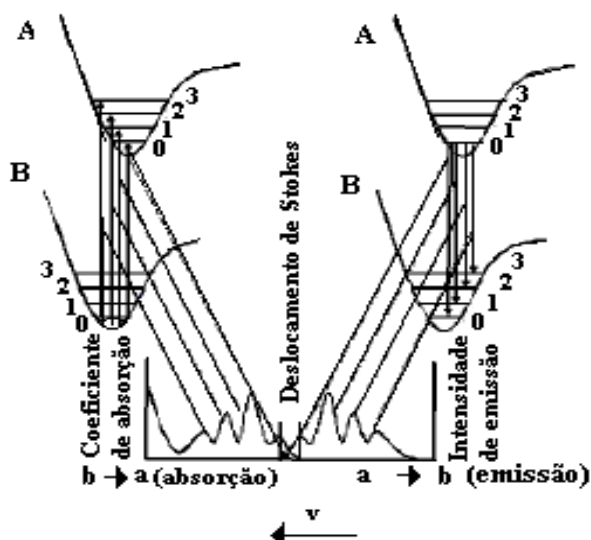


Figura 1: Diagrama de Frank-Condon: processo de absorção e emissão entre estados moleculares<sup>20</sup>.

Nesta figura, as energias do estado fundamental B e do excitado A são mostradas na representação das coordenadas normais do sistema, assim como os potenciais e as energias dos modos vibracionais (estado fundamental B: 0, 1, ...e estado excitado A: 0, 1, ...). As transições ópticas entre dois estados moleculares (absorção  $B \rightarrow A$  e emissão  $A \rightarrow B$ ) estão representadas na Figura 1 pelas linhas verticais, conhecidas como transições de Franck-Condon. Os processos de relaxação dentro da banda de energia, após a excitação, definem a separação entre os espectros de absorção e emissão (deslocamento de Stokes)<sup>21</sup>.

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontra-se no estado fundamental  $S_0$ , um estado singlete, em que os elétrons em seus orbitais

moleculares são emparelhados com momentos angulares “spins” opostos. Ao fornecermos uma determinada quantidade de energia radiante à molécula, um elétron do estado fundamental é promovido a um estado vibracional e eletrônico de maior energia. Conforme mostra a equação a seguir, a molécula passa do estado singlete fundamental ao estado singlete excitado:



onde: S\* representa uma molécula eletronicamente excitada

No caso de polímeros conjugados, a absorção da luz resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia  $\pi$  para um orbital de mais alta energia  $\pi^*$  ou simplesmente uma transição interbanda  $\pi$ - $\pi^*$ .

A molécula excitada pode perder o excesso de energia ganho através de vários processos fotofísicos; estes podem ser intra e intermoleculares.

#### **1.4.1 Processos intramoleculares**

Os processos intramoleculares (unimoleculares) que acontecem em uma molécula podem ser radiativos os quais envolvem a absorção ou emissão de um fóton pela molécula, como é o caso da excitação, fluorescência e fosforescência ou não-radiativos que convertem parte da energia em calor como a conversão interna (CI), o cruzamento intersistemas (CIS) e ainda a relaxação vibracional (RV), definida pela relaxação energética dos portadores fotoexcitados para o estado singlete excitado de mais baixa energia,  $S_1$ , através da ativação de fônons. Estes

processos podem ser vistos de um modo ilustrativo pelo diagrama de Jablonski<sup>21</sup>, ilustrado na Figura 2.

Na Figura 2 estão indicadas todas as possibilidades de transições que podem ocorrer entre diferentes níveis de energia. Uma molécula excitada pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas mecánísticas. Conforme mostra as flechas retas verticais na Figura 2, duas destas etapas são a fluorescência e a fosforescência, as quais envolvem a emissão de um fóton de radiação. Estes processos diferem entre si, pois, uma vez que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem uma mudança de spin eletrônico. Conseqüentemente, a fluorescência apresenta tempo de vida curto com a luminescência cessando quase que imediatamente ( $< 10^{-5}$  s).

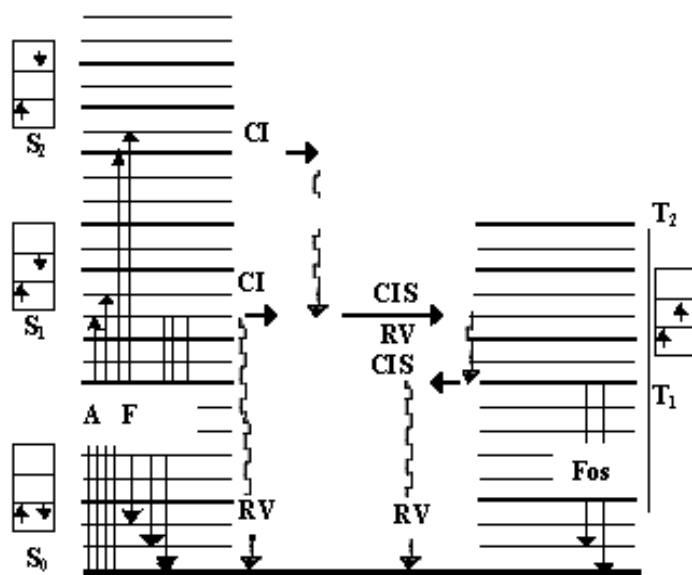


Figura 2: Diagrama de Jablonski: fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas.

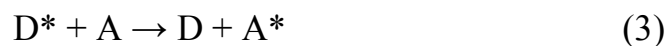
Em contraste, uma mudança de spin eletrônico acompanha a emissão por fosforescência. Conseqüentemente, a radiação se mantém por um tempo sendo facilmente detectável após o término da irradiação. Na maioria dos casos, a emissão de fotoluminescência, seja fluorescência ou fosforescência, tem comprimento de onda maior que a radiação usada para a sua excitação<sup>20</sup>. As outras etapas de desativação, indicadas por setas sinuosas na Figura 2, são processos não radiativos.

A relaxação vibracional (RV) é o processo em que a molécula perde rapidamente seu excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas. Esse processo de relaxação é tão eficiente que o tempo de vida médio de uma molécula excitada vibracionalmente é  $10^{-12}$  s ou menor, isto é, um período significativamente menor que o tempo de vida médio de um estado excitado eletronicamente<sup>20</sup>. O termo conversão interna (CI) descreve processos não radiativos pelos quais uma molécula passa para um estado eletrônico de energia menor, de mesma multiplicidade de spin, sem emissão de radiação, ou seja, a molécula passa de um nível vibracional de um estado excitado superior para um alto nível vibracional de um estado excitado inferior, mantendo a mesma energia total<sup>20</sup>. O terceiro processo não radiativo é o cruzamento intersistemas (CIS) que faz o elétron ocupar um estado triplete excitado de mais baixa energia. Neste caso, a multiplicidade de spin é diferente. O CIS é mais comum em moléculas que contêm átomos pesados. As interações spin-órbita tornam-se maiores na presença de tais átomos. Assim, uma mudança de spin é mais favorável. A presença de espécies paramagnéticas tal como oxigênio molecular na solução, também facilita o cruzamento intersistema causando, conseqüentemente, um decréscimo na fluorescência<sup>20</sup>.

## 1.4.2 Processos intermoleculares

Até então, foi assumido que os processos fotofísicos acontecem em uma única molécula. Mas esta é uma visão pouco real para sistemas poliméricos onde interações intermoleculares acontecem freqüentemente. Neste ponto, podem ocorrer processos intermoleculares não radiativos que competem, eficientemente, com os radiativos, uma vez que dentre os processos intermoleculares está a transferência de energia não radiativa.

A transferência de energia de uma molécula excitada (doadora) para outra que é quimicamente diferente (receptora) de acordo com a equação 3, é chamada heterotransferência.



Esse processo é possível desde que haja alguma sobreposição entre o espectro de emissão do doador e absorção do receptor. Se o doador e o receptor são idênticos, tem-se uma homotransferência (equação 4):



Quando esse processo se repete por si próprio excitando várias outras moléculas em série, ocorre um processo denominado transporte de excitação ou migração de energia<sup>22</sup> exigindo que haja alguma sobreposição entre os espectros de absorção e emissão da espécie doadora e receptora, respectivamente<sup>22</sup>.

A transferência de energia entre moléculas conjugadas é um processo relevante que influencia diretamente a emissão final de luz. A migração ou transferência de energia proposto por Förster<sup>22</sup> origina-se da transferência da excitação através da interação dipolo-dipolo (raio de interação < 10 nm) entre o

doador e o receptor. Nestas interações coulômbicas, após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo isolado ou segmento conjugado-doador) de uma cadeia polimérica, uma possibilidade é transferir a energia para um grupo equivalente (receptor) no estado fundamental vizinho, conforme ilustra a Figura 3.

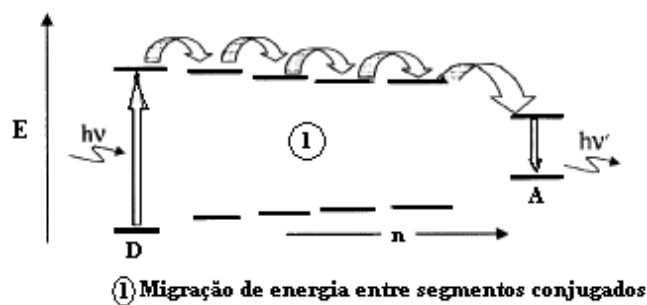


Figura 3: Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência seqüencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre um grande número de grupos equivalentes<sup>22</sup>. O mecanismo Förster tem sido usado extensivamente por vários grupos para estudar a difusão de éxcitons em sistemas orgânicos<sup>33</sup>. Nestes materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimentos de conjugação maiores (menor energia).

### 1.5 Polímeros conjugados emissores de luz

Estudos de luminescência em polímeros conjugados fornecem informações sobre a natureza de seus estados excitados e uma melhor compreensão

das propriedades desses materiais para utilização dos mesmos em tecnologias ópticas e eletrônicas<sup>23</sup>, como por exemplo, em dispositivos eletroluminescentes.

Dispositivos orgânicos emissores de luz ou OLEDs (organic light-emitting diodes) são sistemas, que utilizam polímeros semicondutores para promover emissão de fótons, convertendo energia elétrica em luminosa. A arquitetura de um OLED consiste de um polímero emissor, um ânodo transparente e um cátodo metálico. Geralmente o ânodo utilizado é o óxido de estanho e índio (ITO) e o cátodo é tipicamente um metal como Ca, Mg ou Al. O polímero na forma de filme é depositado sobre o ITO (ânodo) e o cátodo metálico evaporado sobre o filme polimérico<sup>24</sup>.

A eletroluminescência de polímeros conjugados foi primeiramente relatada em estruturas de poli(parafenilenovinileno) (PPV)<sup>16</sup>. O PPV tem um gap de energia entre estados  $\pi$  e  $\pi^*$  de aproximadamente 2,5 eV e produz luminescência em uma banda abaixo desta energia. O dispositivo LED funciona quando uma voltagem externa é aplicada aos eletrodos e ocorre à injeção de portadores de carga negativa, elétrons do cátodo e positiva, buracos do ânodo. As cargas injetadas “caminham” de um eletrodo ao outro no semicondutor sob a influência de um campo elétrico.<sup>25</sup>

Para o eletrodo injetor de buracos (ânodo) usualmente utiliza-se um material com função trabalho alta (energia necessária para retirar um elétron). Já nos eletrodos injetores de elétrons (cátodo) são usados metais de função trabalho baixa. O uso de eletrodos negativos com função trabalho baixa demonstrado por Braun e Heeger<sup>17</sup> apresentou eficiências melhores (acima de 1% em dispositivos compostos de ITO/poli(2-metoxi, 5-(2'-etil)hexiloxi)-p-fenileno vinileno)/Ca).

Friend *et al.*<sup>25</sup> apresentaram um conjunto de medidas que exibia a dependência do espectro de fotocondutividade para uma série de derivados de PPV utilizando uma estrutura geométrica tipo sanduíche composta de substrato de vidro/ouro/polímero/alumínio. A magnitude e a posição espectral das respostas dependem da exposição atmosférica e da direção de iluminação, direta nos eletrodos de ouro ou alumínio. O resultado mais importante, no entanto, evidenciou-se com o forte aumento na foto-corrente quando o dispositivo foi irradiado. Além disso, os autores comprovaram eficiências de luminescência altas (acima de 60% para filmes de PPV), verificando também as condições necessárias para a foto-geração de carga e em quais condições a PL é suprimida. Destacaram ainda a importância dos fatores intrínsecos deste processo concluindo que muitas das propriedades associadas com emissão estimulada, são consistentes com foto-geração de éxcitons intracadeia.

Apesar das muitas vantagens, tais como baixo custo e, melhor resolução, o principal obstáculo em comercialização é o tempo de vida desses dispositivos. Com o desenvolvimento de técnicas de encapsulamento, tem-se obtido um aumento neste tempo de vida. Mas o problema da fotooxidação, o maior limitante do tempo de vida dos dispositivos ainda persiste, mesmo nos encapsulados. A presença de oxigênio e umidade nos filmes é uma das principais causas da fotodegradação. Carter *et al.*<sup>26</sup> relataram que a difusão de oxigênio do eletrodo de ITO usado como ânodo em OLEDs, também pode estar envolvida no processo de fotodegradação.

A fotodegradação de filmes de PPV, quando irradiados com laser próximo ao comprimento de onda da eletroluminescência, foi comprovada por Yan *et al.*<sup>27</sup>. Os autores observaram uma diminuição rápida na intensidade da PL após quantidades moderadas de irradiação visível em atmosfera ambiente, mas não em



atmosfera de N<sub>2</sub>. Medidas de FTIR ajudaram os autores a identificar as mudanças microscópicas associada com a fotoquímica responsável pela supressão da PL. O processo químico fundamental corresponde à foto-oxidação, principalmente à quebra da ligação dupla do grupo vinila (C=C) e sua substituição pelo grupo carbonila (C=O). As espécies C=O são incorporadas com a mesma velocidade na qual o modo vibracional de estiramento vinila desaparece. Evidenciando-se que a forte afinidade eletrônica do grupo carbonila conduz ao transporte de carga entre os segmentos moleculares no polímero, dissociando o éxciton e suprimindo a PL. Entretanto, observou-se que a foto-oxidação é muito mais severa na superfície dos filmes poliméricos.

Lipson *et al.*<sup>28</sup> também investigaram por espectroscopia no infravermelho degradação via cisão das ligações duplas entre carbonos e um aumento substancial no grupo C=O da cadeia polimérica do poli(m-fenileno-co-2,5-dioctoxi-p-fenilenovinileno, PmPV). Isso causa uma redução em comprimento de conjugação e um deslocamento para o azul em seus espectros de absorção e fotoluminescência, considerando-se que o aumento da afinidade eletrônica dos grupos carbonila conduz a um deslocamento para energias menores do estado fundamental e excitado da cadeia na qual os grupos carbonila são formados. Os filmes foram analisados em atmosfera ambiente e em meio livre de oxigênio, atmosfera de argônio. A intensidade inicial da PL aumentou 70 % para filmes medidos em atmosfera de argônio.

Os processos de degradação são menos significantes quando o polímero é irradiado sob vácuo. Ghosh *et al.*<sup>29</sup> investigaram a degradação por luz de materiais poliméricos ativos, o oxigênio do ar e a umidade é a maior razão limitante do tempo de vida de dispositivos fabricados com polímeros emissores de luz. Os autores quantificaram a velocidade de degradação monitorando a perda de

fotoluminescência (PL) com o tempo de irradiação. O processo de irradiação com laser sobre o PPV em atmosfera ambiente mostrou decaimento exponencial da intensidade da PL de segunda ordem com deslocamento para o azul. Experimentos similares de irradiação com laser para filmes de PPV em alto vácuo mostrou aumento da PL com uma degradação subsequente mais lenta em atmosfera ambiente, demonstrando eficácia do vácuo em reduzir o teor de oxigênio dos filmes processados. Nenhum deslocamento para o azul foi observado com a irradiação a laser sob vácuo, indicando a ausência de contribuição das cadeias de comprimento de conjugação reduzido. Em adição, observa-se resistência significativa a fotodegradação sob irradiação com laser em vácuo.

O processo de supressão de fotoluminescência e eletroluminescência em polímeros conjugados e em diodos emissores de luz (LEDs) nas proximidades de um filme metálico fino foi proposto por Becker *et al.*<sup>30</sup>. Eles investigaram o efeito de filmes metálicos finos sobre a eficiência quântica da PL e EL de polímeros conjugados e LEDs, utilizando filmes de dois derivados do PPV sobre camadas de alumínio ou ouro de 2 a 35 nm de espessura e demonstraram que a presença de um filme metálico fino reduz a eficiência quântica da PL nos filmes poliméricos tanto quanto a 60 nm de distância do metal. Dentro de uma distância crítica de 20 nm quase toda luminescência é suprimida.

Estudos de espectroscopia de excitação de fotoluminescência (PLE)<sup>31</sup> foram realizados para várias exposições do polímero à energia de excitação, para tempos de 0,5, 5, 20 e 160 min de exposição ao laser de comprimento de onda 440 nm (2,82 eV) a uma intensidade de 30 mWcm<sup>2</sup>. O espectro de PLE do polímero primário mostrou uma eficiência quântica (definida como o número de fótons emitidos/número de fótons absorvidos) de aproximadamente 3 vezes maior que para o polímero depois da fotooxidação em 440 nm a 30 mWcm<sup>-2</sup> por 0,5 min,

sendo que essa eficiência foi diminuindo gradativamente com os tempos de exposição posteriores. Observou-se também que a eficiência quântica da PL em amostras de PPV foto-oxidados dependia da energia de excitação, e que a forma do espectro mudava para diferentes níveis de oxidação. Os espectros de absorção óptica de um filme de PPV também mostraram uma diminuição na intensidade da absorbância quando a amostra era fotooxidada em tempos maiores. Os autores concluíram que as características do sinal de PL podem ser fortemente dependente da profundidade de penetração da luz de excitação.

Os efeitos de fotoluminescência induzidos por laser (488 nm) em filmes poliméricos de dialcoxi fenileno vinileno (P(MHPPV)) com diferentes espessuras foram estudados por Yoon *et al.*<sup>32</sup>. As amostras mostraram aumento ou supressão da PL fotoinduzido dependendo do nível de excitação, temperatura e espessura da amostra. Os autores variaram a intensidade do feixe do laser para estudar a dependência da intensidade da PL sobre a intensidade da luz de excitação durante a iluminação. A velocidade de ascensão da intensidade da PL é maior para intensidade da luz de excitação mais alta (5,69 W/cm<sup>2</sup>). Entretanto, o aumento rápido na intensidade é seguido por um processo de supressão da luminescência após 20 min. A intensidade da PL sob exposição a 2,27 W/cm<sup>2</sup> de intensidade da luz de excitação aumenta gradualmente com o tempo de iluminação e finalmente é saturada após 60 min. Em contrapartida, a intensidade de emissão da PL aumenta lentamente com o tempo de exposição a 210 mW/cm<sup>2</sup> de intensidade de iluminação.

List *et al.*<sup>33</sup>, estudaram o processo de migração de energia de excitação em poli(para fenileno vinileno) (PPV), e demonstraram que em estruturas moleculares muito extendidas, tais como polímeros, o mecanismo de transferência de energia de excitação (MEE) inclui ao menos duas etapas: (1) difusão dentro do

polímero doador, (2) transferência do doador para o aceptor. Os autores relataram que em polímeros conjugados MEE é a soma destes dois processos nos quais moléculas com um overlap fraco dos elétrons  $\pi$ , exibem uma grande diferença em energia entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital molecular mais baixo não ocupado (LUMO). Portanto, pode transferir energia para moléculas com um espaçamento HOMO-LUMO menor. Além disso, afirmam que o primeiro processo de migração de éxcitons singlete, o qual pode ser por Dexter ou tipo coulombica, é dependente da temperatura. Já o segundo, do tipo interação dipolo-dipolo de Förster é uma transferência independente da temperatura.

O aumento da intensidade da luminescência em filmes de PPV induzidos por irradiação de luz em atmosfera ambiente foi investigado por Gobato *et al.*<sup>3</sup>. Este efeito mostrou-se dependente da intensidade do laser, a razão entre a espessura do filme e a profundidade de penetração da excitação. O aumento de 200 % da intensidade da PL é acompanhado de uma diminuição de 37 % na absorbância e por um deslocamento espectral do máximo de absorbância para o azul, para comprimentos de onda de excitação do laser de 458 nm. Essas mudanças na absorção foram atribuídas à redução no comprimento médio de conjugação produzido por defeitos, tais como grupos carbonila, incorporados fotoquimicamente, confirmado por espectroscopia no infravermelho. Usando a lei de Fick, os autores estimaram o tempo de difusão de 2 segundos para saturação por oxigênio. Este pequeno tempo de difusão sugere que a degradação e aumento da PL não seria limitado por oxigênio. Além disso, sob condições de vácuo não foi observado mudanças significativas no espectro depois de exposto ao laser. Como a oxidação não é limitada por oxigênio, o filme não é uniformemente oxidado. Devido ao encurtamento da cadeia, um perfil não homogêneo de segmentos de PPV de diferentes áreas é gerado da interface ar/polímero para dentro do filme.

As propriedades luminescentes do PPV e seus derivados têm sido vastamente estudadas<sup>11, 16, 25, 27, 29, 30, 32</sup>. No entanto, há poucos trabalhos na literatura relatando este efeito para derivados do politiofeno, principalmente devido à baixa solubilidade desses polímeros em meio aquoso. O poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) é um derivado do politiofeno que após ser protonado apresenta-se parcialmente solúvel em meio orgânico e aquoso.

De Souza *et al.*<sup>12</sup> descreveram a preparação de soluções aquosas de PTAA, em sua forma sal e ácida, utilizando poli(vinil álcool) (PVA) como agente surfactante para prevenir precipitação macroscópica do PTAA. O comportamento fotoquímico do PTAA em soluções de PVA, água pura e em alguns álcoois foi investigado por meio de espectroscopia de absorção UV-VIS e emissão. Os autores, constatararam que o PTAA apresentava propriedades luminescentes, comprovando que tal propriedade dependia significativamente do meio químico, especialmente do pH. Os resultados atestaram que em meio ácido, onde os grupos laterais do polímero ficam na forma de carboxilas, a intensidade da luminescência torna-se relativamente baixa. Em se tratando do polímero com os grupos laterais na forma de carboxilatos, as investigações apontaram uma maior eficiência da emissão e um deslocamento do máximo da luminescência para região do vermelho ambas influenciadas pela presença de poli(vinil álcool), para o caso de soluções aquosas. Estes resultados foram interpretados em termos da extensão efetiva da conjugação do sistema  $\pi$  e dos tipos de interações envolvendo os grupos laterais do PTAA (carboxilas ou carboxilatos), ou melhor, da formação-dissociação de pontes de hidrogênio.

De Souza *et al.*<sup>9</sup> analisaram também a intensidade da luminescência das blendas PTAA-PVA e concluíram que a emissão aumenta com o tempo de exposição ao laser. O aumento da intensidade da luminescência foi acompanhada

considerando fatores como intensidade do laser, forma do PTAA (carboxila-carboxilato), temperatura e pressão atmosférica. Além disso, a cinética de crescimento da intensidade da luminescência foi investigada ao longo de quatro horas observando o efeito de cada um dos fatores citados. Desta maneira, utilizando tais parâmetros identificaram um aumento de até 250 %, especialmente no caso do PTAA na forma ácida (carboxilas). Neste caso, o aumento da luminescência foi acompanhado por um deslocamento dos máximos de absorção e emissão para região de menor energia (efeito hipsocrômico), indicando uma diminuição do tamanho efetivo da conjugação do sistema- $\pi$ . A diminuição do tamanho da conjugação desfavorece tanto a migração dos éxcitons, quanto a mobilidade dos portadores no estado excitado, dificultando a interação dessas espécies com centros supressores de luminescência, o que pode explicar o aumento da intensidade de emissão.

Dos Anjos *et al.*<sup>13</sup> relataram as propriedades ópticas de blendas PTAA-PVA, em solução e em estado sólido medindo os espectros de fotoluminescência dessas blendas como função da temperatura e da intensidade do laser. Também analisaram o estado de polarização do espectro de fotoluminescência. Dois perfis de emissão espectral foram observados e interpretados como uma evidência da migração de energia nas cadeias de PTAA.

Considerando o exposto acima, este trabalho tem como objetivo: preparar e caracterizar as propriedades ópticas do PTAA na forma de filmes e das suas blendas com acetato de celulose ou poli(vinil álcool) na forma de filme e em solução; estudar o mecanismo de intensificação da luminescência já observado pelo nosso grupo para o PTAA puro e suas blendas com PVA em solução.

## **CAPÍTULO 2**

### **2.1 OBJETIVOS**

Os objetivos principais desta tese de doutorado são:

- 1) Preparar e caracterizar as propriedades físicas e ópticas de poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) e blendas de PTAA com poli(vinil álcool) (PVA) ou acetato de celulose (AC). Preparar blendas com diferentes composições para estudar o efeito destas variáveis sobre o comportamento óptico das mesmas. Caracterizar as propriedades físicas das amostras por microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia na região do infravermelho. Investigar as características ópticas das amostras utilizando medidas de absorção e emissão na região do visível e infravermelho próximo. Além disso, estudar a dinâmica das amostras por meio de medidas de fotoluminescência resolvida no tempo.
- 2) Estudar o mecanismo de intensificação da luminescência nas blendas preparadas: A partir da correlação entre o efeito da estrutura e morfologia das amostras sobre as suas propriedades ópticas, será investigado de forma profunda o mecanismo de intensificação de luminescência.

## CAPÍTULO 3

*Neste capítulo serão apresentados os reagentes, suportes e as principais técnicas utilizadas, como também uma descrição sobre as metodologias adotadas para a realização dos experimentos.*

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e solventes

O ácido-3-tiofenoacético (Aldrich) foi purificado através da sua recristalização em uma mistura de éter etílico e hexano, na proporção 1:1 à temperatura ambiente. Os demais reagentes: FeCl<sub>3</sub> (Aldrich), CHCl<sub>3</sub> (Synth), e CH<sub>3</sub>OH (J. T. Baker), utilizado para finalizar a reação de oxidação, HCl (Dinâmica), o dimetilformamida, DMF (Aldrich) e o NH<sub>4</sub>OH (Synth) foram utilizados como solventes. O acetato de celulose (Aldrich) na forma de pó, com massa molar numérica média de 30 Kg/mol e grau de substituição fornecido pelo fabricante igual a 2,5, que corresponde a 39,8 % em massa molar de grupos acetila e o poli(vinil álcool) (Mallinckrodt Chemical Co) na forma de pó, MW 133000 e 99-100 % hidrolizado. O acetato de celulose e o poli(vinil álcool) foram utilizados na preparação das blendas de AC/PTAA e PVA/PTAA, respectivamente. Todos foram usados como recebidos.

O gás utilizado durante a síntese química do poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) foi o N<sub>2</sub> superseco.



A água utilizada no preparo de soluções foi purificada pelo sistema de destilação simples e, em seguida, por um sistema de Osmose Reversa.

### 3.2 Suporte para substrato

Como suportes para os filmes utilizaram-se placa de alumínio com área de  $6 \text{ cm}^2$ .

Em cada placa realizaram-se três aberturas, sendo duas nas extremidades e uma no centro, de  $0,5 \text{ cm}$  de diâmetro. Este suporte foi utilizado para prender os filmes e delimitar a área do polímero irradiada.

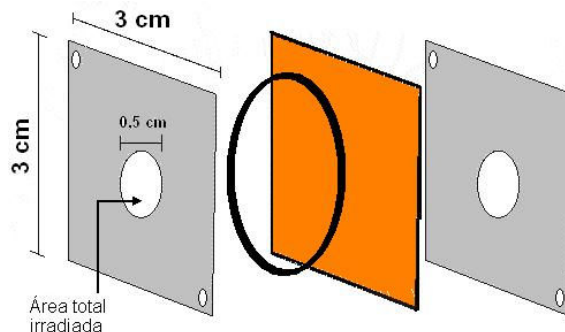


Figura 4: Desenho ilustrativo do suporte utilizado para prender os filmes e realizar as medidas de emissão e absorção.

### 3.3 Metodologias experimentais

#### 3.3.1 Síntese do poli(3-ácido tiofenoacético), PTAA

O método de síntese química do PTAA utilizado neste trabalho assemelha-se ao descrito por Sugimoto *et al.*<sup>34</sup>

O processo de adição do agente oxidante ( $\text{FeCl}_3$ ) dentro do balão reacional realizou-se na ausência de oxigênio, em uma câmara com atmosfera inerte de nitrogênio. Neste ponto o conjunto que compreende o balão de fundo redondo, o septo e a pulga, recipiente utilizado na adição do  $\text{FeCl}_3$ , devem ser pesados antes de serem inseridos na câmara seca e coletado o agente oxidante, visando o controle da massa de  $\text{FeCl}_3$  coletada. Em seguida, retirou-se o balão fechado com o septo de dentro da câmara seca e após pesá-lo novamente, descontou-se a massa do conjunto (balão, septo e pulga) e adicionou-se o monômero dissolvido em clorofórmio. A mistura de reagentes foi realizada na proporção de 1:5 de monômero/ $\text{FeCl}_3$  sob agitação branda por uma hora, e atmosfera de nitrogênio, conforme mostra o desenho da Figura 5. Posteriormente, a mistura foi filtrada à vácuo, obtendo-se o polímero na forma de um pó castanho escuro, o qual foi lavado com metanol para a extração total do agente oxidante e seco sob vácuo dinâmico por doze horas.

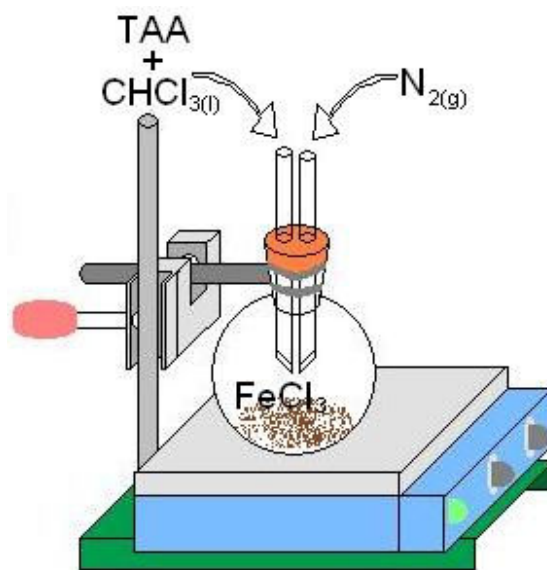


Figura 5: Desenho ilustrativo do sistema utilizado na síntese do PTAA.

Na Figura 6 é mostrada uma representação esquemática do oligômero de 3-ácidotiofenoacético, TAA.

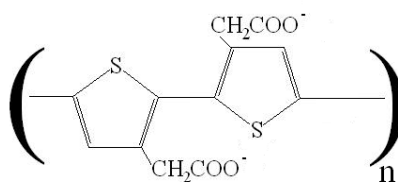


Figura 6: Representação esquemática do oligômero de 3-ácidotiofenoacético (TAA).

### **3.3.2 Protonação do poli(3-ácidotiofenoacético)**

O poli(3-ácidotiofenoacético) obtido na síntese foi macerado e tratado com HCl concentrado, durante 48 horas sob agitação; o material que era insolúvel em meio aquoso, tornou-se parcialmente solúvel em meio orgânico e em NH<sub>4</sub>OH aquoso.

### **3.3.3 Tratamento dos substratos**

Os filmes de PTAA foram preparados utilizando lâminas de vidro comum (sem lapidar) da marca Precision, com dimensões de 15x15 mm.

Inicialmente fez-se a limpeza para remoção de gorduras da superfície dos substratos, que foram lavados com Extran (8%), enxaguados abundantemente com água deionizada. Por 30 minutos, os substratos foram colocados em uma solução de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) numa razão de 7:3 (conhecida como solução piranha). Em seguida as lâminas foram lavadas exaustivamente com água deionizada e secadas em uma estufa.

### **3.3.4 Técnica de preparação de filmes finos de PTAA-filmes *casting***

Os filmes *casting* são de processamento bastante simples. Goteja-se a solução aquosa do polímero com uma pipeta volumétrica sobre o substrato de vidro devidamente limpo, colocando-o subseqüentemente em um dessecador à vácuo. Verifica-se nestes filmes pouca homogeneidade, o que depende fortemente da

concentração da solução espalhada. Na preparação de filmes, também utilizou-se a técnica *spin coating*.

### **3.4 Equipamentos**

#### **3.4.1 Espectrômetro (Fotoluminescência)**

O feixe do laser de íon argônio ( $\text{Ar}^+$ ) da Coherent (modelo Inova 70C) é direcionado mediante espelhos, para incidir na amostra que se encontra em ar ou dentro de um criostato de circuito fechado (Janis) no caso de medidas realizadas a baixas temperaturas. O sinal é coletado através de uma lente e focalizado no espectrômetro, SPEX 500M, o qual permite separar os comprimentos de onda. A fotomultiplicadora (R5108 Hamamatsu Photomultiplier) e o contador de fótons medem a quantidade de fótons para cada comprimento de onda, como ilustrado na Figura 7. Após tais etapas, o sinal é enviado para um microcomputador.

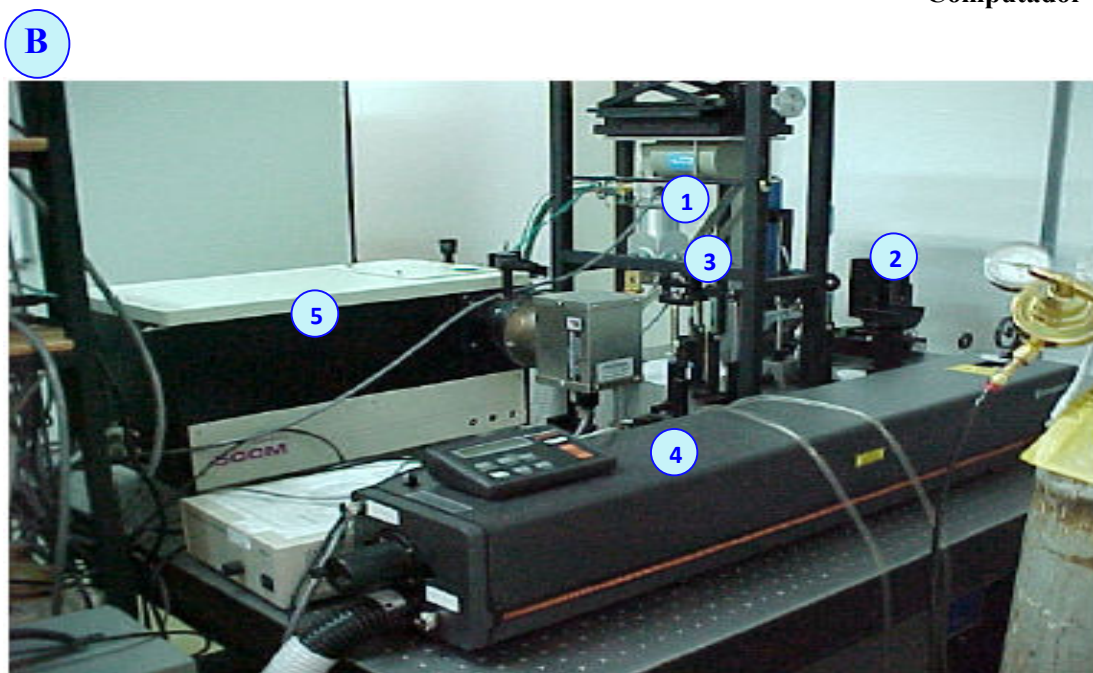
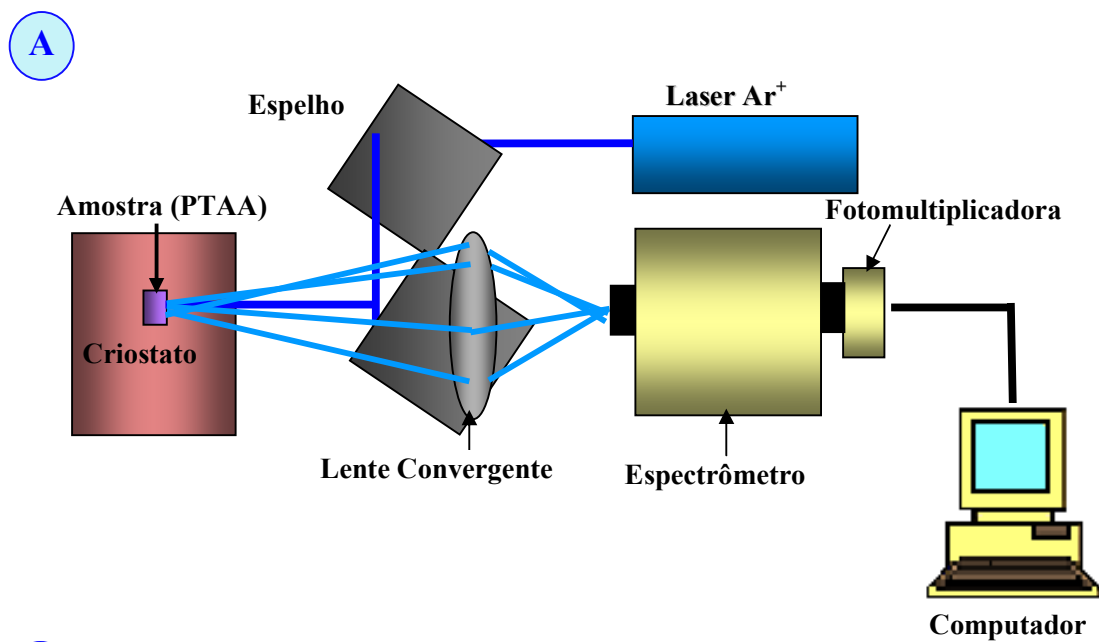


Figura 7: (A) Desenho esquemático do aparato experimental utilizado e (B) Foto ilustrativa da instalação do aparato de fotoluminescência, (1) Criostato (2) Filtro de densidade neutra, (3) Lente, (4) Laser de Argônio, (5) Espectrômetro.

### 3.4.2 Espectrofotômetro (absorção ótica)

Em espectroscopia de absorção ótica, uma fonte de radiação com uma larga banda de emissão na faixa que vai do ultravioleta próximo, visível, ao infravermelho próximo é usada para excitar as transições entre os estados eletrônicos. As medidas experimentais de absorção ótica são apresentadas como um gráfico de absorbância versus energia do fóton ( $E = h\nu$ ), frequência ( $\nu$ ) ou comprimento de onda ( $\lambda$ ). A Figura 8 ilustra o diagrama esquemático dos elementos básicos de que consiste o equipamento utilizado neste trabalho. Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 5G do nosso laboratório.

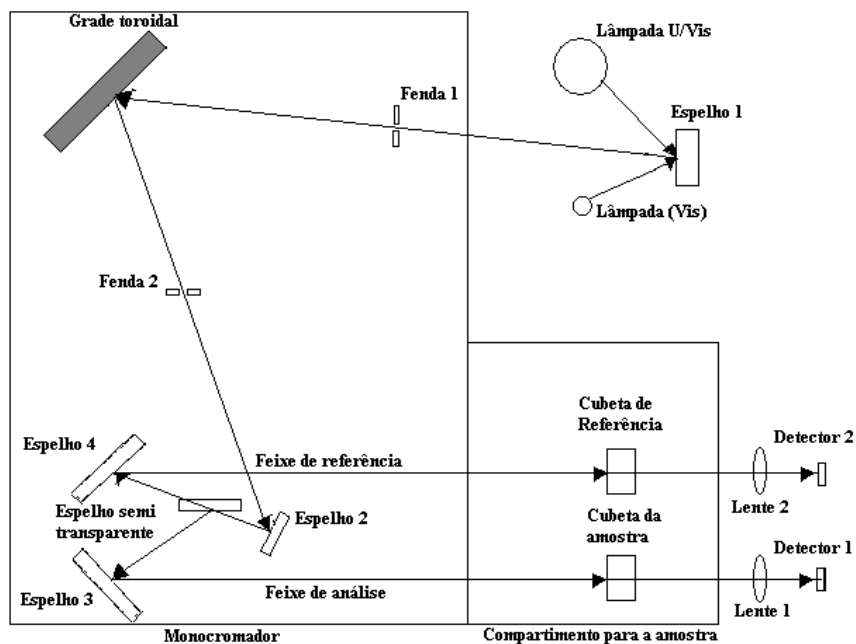


Figura 8: Sistema ótico do espectrofotômetro utilizado.

A luz emitida pelas lâmpadas é direcionada para o monocromador (grade toroidal) que difrata a luz dispersando-a em componentes espectrais. Cada componente é direcionada para um espelho semitransparente que divide o feixe em dois, um feixe de referência, outro para a amostra. A seguir são direcionados para as correspondentes cubetas (para soluções) ou porta-amostras para filmes e depois focalizadas sobre os detectores (fotodiodos de silício) 1 e 2 pelas lentes 1 e 2, respectivamente, onde são convertidos em sinais elétricos<sup>20</sup>.



## CAPÍTULO 4

*Neste capítulo, inicialmente é feita uma introdução sobre propriedades ópticas do politiofeno e seus derivados. Em seguida, são apresentados os dados relativos à fotoluminescência do PTAA em diferentes condições experimentais.*

### 4.1 INTRODUÇÃO

A fotoluminescência (PL) e a eletroluminescência (EL) de politiofeno e seus derivados (ilustrados esquematicamente na Figura 9) têm sido assunto de diversos estudos devido as suas propriedades ópticas e eletrônicas. Entretanto, a baixa processabilidade desses polímeros é o maior obstáculo para seu emprego em aplicações tecnológicas. Por outro lado, existem duas grandes vantagens quando se trabalha com um polímero baseado em politiofeno: a facilidade de funcionalização em seu carbono  $\beta$  e o pequeno impacto em suas propriedades eletrônicas quando um substituinte é adicionado a este carbono.

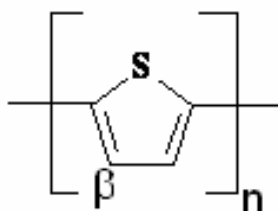


Figura 9: Representação do oligômero de politiofeno.

Uma forma de aumentar a processabilidade de politiofenos é a introdução de cadeias laterais do tipo alquila, tornando-o solúvel em solventes orgânicos. A cadeia lateral modifica as propriedades físico-químicas, como a solubilidade, e leva ainda a diferentes efeitos eletrônicos associados a mudanças conformacionais.

O efeito do comprimento da cadeia lateral alquila e das interações solvente-soluto sobre a conformação e características luminescentes de poli(3-alquiltiofeno), P3AT, foram relatadas na literatura<sup>35, 36, 37, 38</sup>. Shin et al.<sup>35</sup> verificaram que, com o aumento do comprimento da cadeia lateral alquila, de 4 a 12 átomos de carbono, o comprimento de onda onde ocorre o máximo,  $\lambda_{\text{max}}$ , nos espectros de absorção e de PL dos filmes de P3AT mostraram um deslocamento para o vermelho. Opostamente, com cadeia lateral alquila de 12 a 18 átomos de carbono,  $\lambda_{\text{max}}$  nos espectros de absorção e de PL mostraram um deslocamento para o azul. Os autores explicaram estes resultados propondo dois tipos de efeitos: o primeiro seria a solvatação das cadeias laterais e o segundo o impedimento estérico pelas cadeias laterais, ou seja, quando o comprimento da cadeia lateral alquila não é longo, primeiro caso, as cadeias de P3AT são solvatadas mais favoravelmente. Isto faz com que o P3AT modificados com cadeias laterais alquila longas tenham estruturas mais expandidas na solução ou nos filmes. Desta forma, o comprimento de conjugação  $\pi$  em filmes de P3AT aumenta, resultando em um deslocamento para o vermelho. Para comprimento de cadeia lateral alquila ainda maiores, de 12 a 18 átomos de carbono, o impedimento estérico torna-se predominante conduzindo a uma conformação de cadeia altamente distorcida com comprimentos de conjugação  $\pi$  mais curtos. Quando a cadeia lateral possui 18 átomos de carbono, a intensidade da PL foi excepcionalmente alta. Este resultado foi atribuído ao curto comprimento de conjugação  $\pi$  causado pelo grande impedimento estérico do grupo octadecil.

Theander et al.<sup>39</sup> também prepararam filmes de politiofeno substituídos com cadeias laterais alquila. Estes filmes apresentaram luminescência aumentada com rendimento quântico de 0,24 para aqueles materiais modificados com cadeias laterais. A explicação dos autores é que ocorreu um aumento na planaridade das cadeias aumentando a eficiência.

Nauyen et al.<sup>40</sup> investigaram poli(3-octadeciltiofeno) com grupos laterais flexíveis. Neste caso, os picos de emissão deslocaram-se para comprimentos de ondas maiores depois de um tratamento térmico. Os autores propuseram que esta mudança foi devida principalmente, à alteração no ângulo de torção do anel pela interação intercadeia.

A fixação de grupos hidrofílicos na estrutura do politiofeno confere a este polímero solubilidade em meio aquoso. Kim et al.<sup>41</sup> sintetizaram politiofenos solúveis em água introduzindo um grupo carboxílico na posição 3 do anel de tiofeno, o poli(3-ácidotiofenoacético), PTAA. As propriedades da solução de PTAA foram analisadas por titulação potenciométrica, medidas de viscosidade e espectroscopia UV-visível. Foi encontrado que o PTAA sofre mudanças conformacionais abruptas em pH = 6 as quais foram determinadas por espectros de RMN- $^1\text{H}$ . Encontrou-se ainda que o PTAA tem uma estrutura não regioregular com menos de 40 % de acoplamentos cabeça-cauda. A curva de titulação do PTAA mostrou que a ionização do polímero é suprimida em pH mais alto, presumivelmente por causa da forte repulsão eletrostática entre grupos dissociados. A dependência da intensidade de absorção com o pH da solução de PTAA foi investigada. Quando o pH variou de 5 a 6, um aumento dramático da absorbância foi observado, o qual tornou-se quase constante acima de pH = 6. Os autores relataram também que estas transições espectrais da solução de PTAA aquoso são reversíveis com a mudança do pH da solução.

A luminescência de outro derivado de politiofeno, poli[3-(2-benzotriazole) etiltiofeno], PBET, foi investigada por catodoluminescência sob várias densidades de corrente<sup>42</sup>. Um feixe de elétron foi usado para injetar portadores de carga no polímero. Sob excitação de baixa energia, o espectro de catodoluminescência apresentou dois picos centrados em 540 e 620 nm. Utilizando uma densidade de energia mais alta foi observada uma emissão no ultravioleta centrado em 347 nm.

As propriedades ópticas e solvatocrômicas de um copolímero alternado formado por tiofeno e tiofeno alquil-substituído foram discutidas por Bolognesi et al.<sup>43</sup>. O polímero foi modificado utilizando-se um grupo lateral volumoso, tetrahidropirano (THP), e, portanto, com impedimento estérico. Estes copolímeros mostraram alta eficiência de PL na forma sólida (10%) e em soluções (43%). Os autores atribuíram a alta eficiência de PL nos filmes e em solução às distâncias intercadeias relativamente grandes causadas pelo impedimento estérico do grupo THP das cadeias laterais e pela não existência de regioregularidade, o que evita um empacotamento fechado da rede polimérica.

A maioria dos politiofenos funcionalizados contém grupos isolados da rede polimérica por uma cadeia alquila. Uma exceção é a inclusão de grupos alcóxi ou alquilmercapto, onde o heteroátomo é diretamente fixado na rede polimérica. Neste sentido, Ogawa et al.<sup>44</sup> investigaram politiofenos contendo uma ampla variedade de cadeias laterais funcionalizadas. Os autores relataram que os politiofenos funcionalizados por nitrogênio, poli(N-alkil-3-aminotiofeno), apresentaram um aumento na regioregularidade, mas exibiram pobre conjugação devido a grandes distorções na rede polimérica como resultado das fortes ligações de hidrogênio. Em contraste, o Poli(N-metil-N-alkil-3-aminotiofeno) exibiu alta

regioregularidade também mas conjugação comparável a polialcoxitiofenos com um *gap* de aproximadamente 1,8 eV.

O efeito da regioregularidade sobre as propriedades físicas de Poli(3-alquiltiofeno)s (P3ATs) foi descrito por McCullough e Ewbank.<sup>45</sup> A espectroscopia de UV-Vis foi usada para comparar o efeito da regioregularidade sobre a conformação da cadeia do polímero. Descobriu-se que nos filmes de P3ATs regioregulares, as cadeias do polímero têm estruturas mais ordenadas e isto conduz a *gaps* menores. Xu e Daoust<sup>46</sup> também estudaram a relação entre a regioregularidade e as propriedades fotoluminescentes de P3ATs. Eles relataram que o rendimento quântico da fotoluminescência de poli(3-hexiltiofeno)s no estado sólido aumentou na presença de acoplamentos cabeça-cabeça na cadeia polimérica. Entretanto, o inverso foi observado em solução; o rendimento quântico decresceu sem que os autores tenham oferecido uma explicação para este fato.

Filmes automontados de poli(3-ácidotiofenoacético) (PTAA) e poli(N-metil-2,5-piridiniumvinileno) (PMePyV) foram analisados por Kawai et al.<sup>47</sup>. Os espectros de absorção óptica destes filmes mostraram picos em aproximadamente 400 nm. A absorbância do filme em 400 nm aumentou linearmente com o aumento do número de camadas, o que demonstrou que a espessura de cada camada era aproximadamente a mesma. O filme automontado mostrou um pico de fotoluminescência em aproximadamente 540 nm, atribuído a excitação interbanda de PTAA e PMePyV. A eficiência de emissão decresceu à medida que aumentou o número de camadas. Este fenômeno de supressão foi explicado pelo termo de interação entre dois polímeros condutores de natureza doador-aceptor; os éxcitons formados em cada um dos polímeros por foto-excitação se dissociam em cargas positivas e negativas na interface entre estes e por esta razão a intensidade da emissão dos éxcitons diminui. Se a dissociação dos éxcitons ocorresse somente nas

interfaces entre polímeros vizinhos, a eficiência da emissão não dependeria do número de camadas e a probabilidade de dissociação não seria afetada pelas camadas poliméricas distantes da camada polimérica emissora de luz na qual o éxciton foi originalmente formado. Portanto, os autores concluíram que a dissociação de éxcitons ocorre não somente entre camadas poliméricas adjacentes, mas também entre camadas mais distantes que devem ser consideradas.

Filmes compósitos ultrafinos de poli-imida hidrolisada (HPI) e PTAA foram fabricados através das técnicas de montagem molecular camada-a-camada ((LBL), do inglês *layer-by-layer*) e *casting* por Zhang e Srinivasan<sup>48</sup>. Medidas de espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a formação de grupos éster entre as cadeias de HPI e PTAA em ambos os filmes: *casting* e LBL. Espectros de absorção UV-Vis mostraram o crescimento linear dos filmes LBL em função do número de camadas. Os dois filmes mostraram uma menor resistividade da superfície quando comparada com aquela do filme de HPI puro. Os filmes, quando submetidos à temperaturas acima de 150 °C, sofreram diminuição na condutividade e esta não pôde ser restaurada completamente após o resfriamento das amostras. Entretanto, o decaimento apresentado pelo filme LBL não foi tão pronunciado quanto aquele do filme *casting*. Esta diferença foi atribuída a uma estrutura mais compacta do filme LBL comparada com a estrutura molecular aleatória dentro do filme *casting*.

Em outro trabalho, Zhang e Srinivasan<sup>49</sup> combinaram as idéias de montagem camada-a-camada (LBL) e ligação covalente inter-camada para fabricar um filme compósito ultrafino usando poli(3-ácidotiofenoacético) e poli-imida hidrolisada (HPI), os quais são solúveis em solventes como N-metil-2-pirrolidina (NMP) ou dimetil acetamida (DMAc) e parcialmente solúvel em tetrahydrofurano (THF). A ligação inter-camada é estabelecida através de éster formado entre os

grupos hidroxil do HPI e carboxilato do PTAA, originando filmes compósitos com boa resistência mecânica e estabilidade térmica. Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS) confirmaram a formação de ligação éster intercamada. O espectro de FTIR não exibiu uma banda em  $720\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a ligação C-H para posição 2 do anel de tiofeno, indicando que a polimerização ocorreu exclusivamente na posição 2. A fim de analisar as propriedades térmicas do compósito, realizaram-se análises termogravimétricas (TGA) do pó obtido da precipitação da solução da blenda 1:1 HPI/PTAA. É razoável pressupor que as propriedades térmicas do filme compósito assemelham-se com a do pó. Resultados de TGA indicam que a blenda mostra boa estabilidade até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , enquanto o pó de PTAA puro começa a decompor próximo de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta melhora em estabilidade térmica do pó compósito comparado com o polímero puro surge da inclusão de HPI e também das ligações cruzadas entre os dois polímeros constituintes. Aumento linear em absorção UV-Vis confirmou o crescimento LBL do filme.

Vários outros fenômenos interessantes vêm sendo estudados na literatura, tais como, solvatocromismo e termocromismo, bem como a dependência da fotoluminescência de derivados de politiofenos com a temperatura. Neste sentido, a dependência da fotoluminescência de diferentes polímeros condutores heterocíclicos com a temperatura foi estudado por Yoshino et al.<sup>50</sup>. As intensidades da luminescência de poli(3-alkiltiofeno)s e poli(3-alkilfurano) aumentam com o aumento da temperatura. Por outro lado, a intensidade de luminescência de poli(3-hexilselenofeno) decai com a temperatura. Os autores interpretaram estas diferenças de propriedades entre polímeros condutores cíclicos com heteroátomos diferentes (S, O e Se) em termos do efeito do heteroátomo, do impedimento estérico das cadeias laterais alquila ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $n = 6, 12$  e  $22$ ) e da interação intercadeia a qual influencia a dinâmica e a recombinação das espécies excitadas.

Watanabe e Shimidzu et al.<sup>51</sup> encontraram que filmes Langmuir-Blodgett (LB) fabricados da mistura de poli(3-dodeciltiofeno)/ácido esteárico exibe termocromismo notável e dependência anômala da fotoluminescência com a temperatura. O termocromismo e a dependência da fotoluminescência destes filmes LB foram diferentes daquela do filme preparado por *spin-coating* a partir de uma solução de clorofórmio. Foi encontrado que a mudança da cor dos filmes LB de poli(3-dodeciltiofeno)/ácido esteárico ocorre em temperaturas mais baixas do que aquelas observadas para os filmes preparados por *spin-coating*. Além disso, observou-se que a intensidade da fotoluminescência de filmes LB do poli(3-dodeciltiofeno)/ácido esteárico foi aumentada sob aquecimento. Estas propriedades ópticas nos filmes LB foram explicadas pela mudança na conformação de poli(3-dodeciltiofeno) induzida pelo aquecimento.

Ahn et al.<sup>52</sup> polimerizaram poli[3-(2-benzotriazolo)etilthiohexeno] (PBET) por oxidação com cloreto férrico e realizaram tratamento térmico para aumentar a eficiência quântica de dispositivos eletroluminescentes. As temperaturas de tratamento térmico foram de 70 °C menor que a temperatura de transição vítrea,  $T_g$  que é de 110 °C e 150 °C, respectivamente. As características de corrente-voltagem (I-V) e voltagem-luminescência (V-L) em relação às temperaturas de tratamento térmico foram investigadas. O espectro de absorção mostrou decréscimo na intensidade da absorbância com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Houve mudanças na absorbância devido à redução da espessura do filme pelo tratamento térmico. O espectro de PL foi obtido para os filmes a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Entretanto, nenhuma mudança clara nos picos de emissão foi observada dos filmes de PBET com tratamento térmico comparados àqueles não tratados termicamente. O fato do pico de emissão ser idêntico depois do tratamento térmico indicou que o material possui a mesma conformação o que, por sua vez, poderia ser explicado pela rigidez do



grupo benzotriazol. As mudanças na morfologia da superfície caracterizaram-se por AFM depois do tratamento térmico. O tratamento térmico leva a uma altura média da rugosidade da superfície de 31 para 16 nm devido à redução de volume livre ou defeitos na interface durante a evaporação do solvente com o aquecimento. Os autores concluíram que o tratamento térmico do PLED acima da temperatura vítrea melhorou o desempenho dos dispositivos aumentando a adesão da interface polímero/eletrodo.

Jung et al.<sup>53</sup> investigaram a dependência com a temperatura das propriedades foto- e eletroluminescentes e absorção óptica de um politiofeno altamente solúvel apresentando ligações de hidrogênio com uma cadeia lateral contendo o grupo uretano, poli[2-(3-tienil)etanol n-butoxi carbonil-metiluretano] (PURET). O PURET tem uma estrutura não planar tipo espiral com fortes ligações de hidrogênio inter e intracadeia, conduzindo a um deslocamento para o azul da transição óptica comparado com o poli(3-alquiltiofeno). Entretanto, existem pequenas porções de fases ordenadas no polímero. A eletroluminescência e fotoluminescência intensificaram-se com o aumento da temperatura, atribuído à deformação termicamente induzida na porção ordenada da cadeia polimérica.

Neste capítulo serão apresentados os resultados de medidas de absorção e fotoluminescência realizadas no PTAA. Nesta investigação, o estudo abrangeu fatores como a espessura, intensidade de excitação, temperatura e morfologia dos filmes. Outro ponto importante será a abordagem do aumento e/ou supressão da luminescência do PTAA induzido pela foto-irradiação com laser.

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1 Amostras

O PTAA foi dissolvido em solução aquosa 0,1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionando 15 g/L. A Figura 10 mostra as fotografias das amostras de PTAA preparada pela técnica *casting* (5,0  $\mu\text{m}$  de espessura), amostra A, e pela técnica *spin-coating* (~ 1,4  $\mu\text{m}$ ), Amostra B.

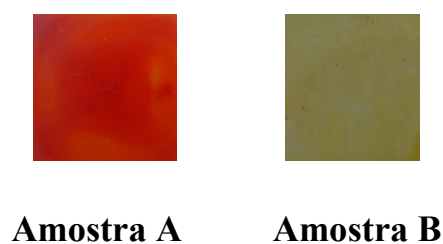


Figura 10: Fotografia da Amostra A (filme *casting*) e Amostra B (filme *spin-coating*).

As amostras preparadas e suas espessuras estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Amostras de PTAA preparadas por *casting* e *spi-coating* da solução de hidróxido de amônia e suas espessuras.

<b>Amostras</b>	<b>Espessuras (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Amostra A (PTAA, <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) - <i>Casting</i></b>	<b>5,0</b>
<b>Amostra B (PTAA, <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) - <i>Spin-coating</i></b>	<b>1,4</b>
<b>Amostra C (PTAA, <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) - <i>Casting</i></b>	<b>9,0</b>
<b>Amostra D (PTAA, <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) - <i>Casting</i></b>	<b>27</b>
<b>Amostra E (PTAA, <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>) - <i>Casting</i></b>	<b>32</b>

#### 4.2.2 Medidas Fotoluminescência e Absorção

Os filmes foram fotoirradiados usando um laser de íon  $\text{Ar}^+$  a 458 nm as intensidades de 50 e 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . O sinal de PL foi obtido por um espectrômetro Spex 500M acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R5108. Os espectros de absorção foram realizados usando um espectrofotômetro Varian Cary 5G.

#### 4.2.3 Medidas de Fotoluminescência em alto vácuo e em baixa temperatura

As medidas de fotoluminescência em alto vácuo e a baixa temperatura foram realizadas incidindo-se o laser (Coherent ion  $\text{Ar}^+$ ) 458 nm sobre a amostra que se encontrava montada dentro de um criostato de circuito fechado, onde este feixe de luz estava direcionado através de um conjunto de lentes e espelhos. As

propriedades de emissão investigadas a baixa temperatura foram realizadas com um sistema criogênico de hélio de circuito fechado (Janis CCS 150), o qual foi responsável pelo resfriamento do sistema permitindo a realização de medidas a 10 K. A irradiação foi realizada com o feixe do laser focado através de uma lente, a área do *spot* do laser foi de 3,2 mm<sup>2</sup>.

O sinal de PL foi coletado por uma lente convergente para depois ser direcionado para um espectrômetro Spex 500M, que se encontrava acoplado a uma fotomultiplicadora (Hamamatsu Photomultiplier R928) e um contador de fótons. O experimento foi controlado por um computador onde foram obtidos os espectros de PL.

#### **4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os espectros de transmitância foram obtidos na região compreendida entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando-se um espectrômetro Bruker Equinox 55, com número de varredura igual a 16 e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Esta análise foi realizada com o objetivo de acompanhar mudanças e interações químicas nos filmes preparados antes e após a irradiação. Os filmes foram preparados sobre um substrato de silício.

#### **4.2.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)**

As caracterizações morfológicas de filmes de PTAA antes e após a irradiação com laser de íon Ar<sup>+</sup> (458 nm) à 250 mW/cm<sup>2</sup> foram realizadas em um

microscópio da *Molecular Imaging* modelo Pico LE <sup>TM</sup>, operando em modo contato, com ponta (*Tip*) de nitreto de silício em *cantilever* de haste triangular ( $k = 0,12 \text{ N/m}$  e  $\text{Freq.} = 14 \text{ kHz}$ ). Esta técnica permite obter imagens de alta resolução (a nível atômico) da superfície de qualquer material, desde condutores a isolantes. Conforme ilustra a Figura 11.

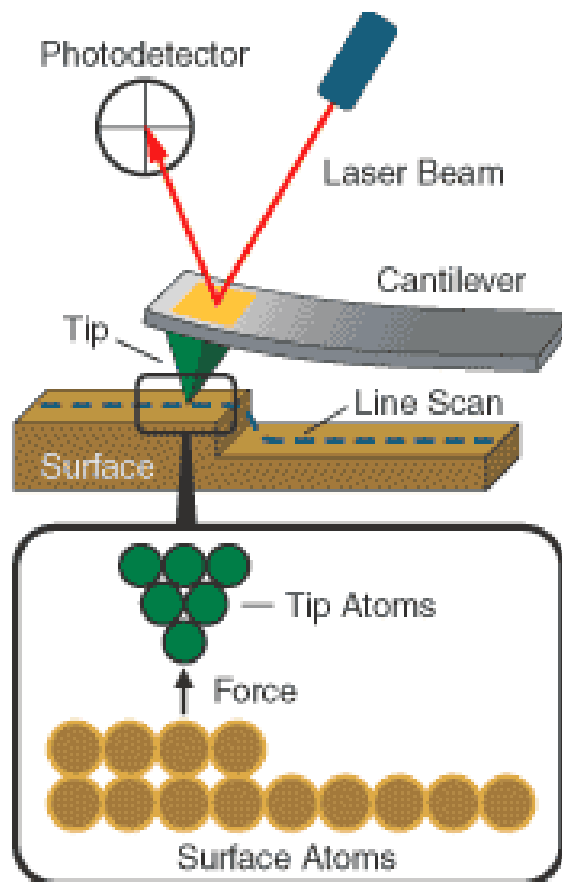


Figura 11: Ilustração de funcionamento da técnica de Microscopia de Força Atômica.

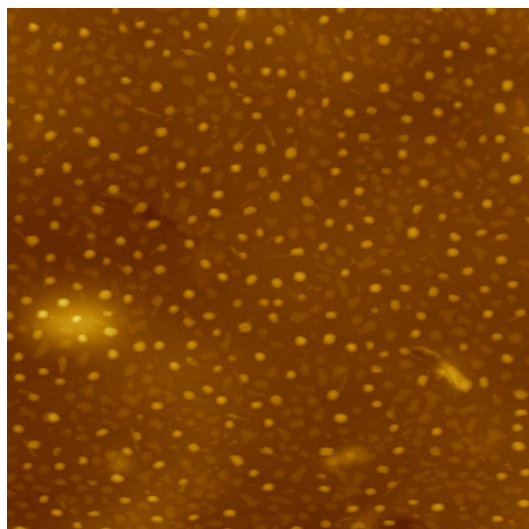
A técnica de AFM consiste basicamente de uma ponta (*Tip*) fixada a uma haste (*cantilever*). Ao entrar em contato com a superfície de um determinado material (amostra), as forças de interação (repulsivas ou atrativas) entre a superfície

e a ponta fazem com que o *cantilever* varie sua curvatura (deflexão) para cima e/ou para baixo (eixo z). Um laser que incide sobre o *cantilever* é defletido em um detector (fotodetector) que capta e transforma as deflexões em imagens que representam o perfil topográfico (superfície varrida) da amostra.

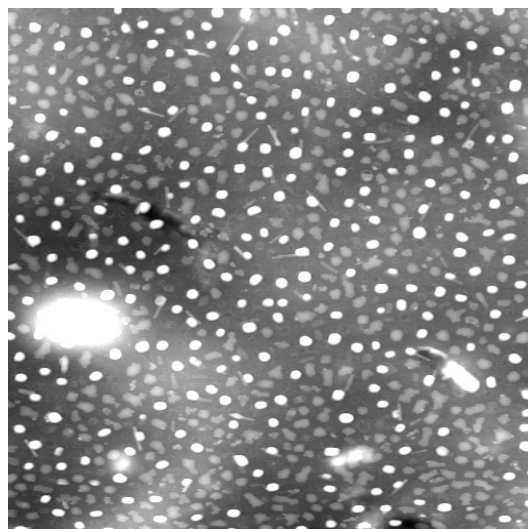
#### **4.2.6 Tratamento das Imagens de Microscopia de Força Atômica**

A quantificação dos defeitos “pequenas bolhas” formados nos filmes de PTAA após a irradiação com a linha 458 nm de um laser de íons  $\text{Ar}^+$  a 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$  para amostras com espessuras de 1,4  $\mu\text{m}$  (Amostra B) e 32  $\mu\text{m}$  (Amostra E) foi realizada com o programa ImageJ a partir das imagens de microscopia de força atômica (AFM). As etapas envolvidas no tratamento das imagens estão apresentadas na Figura 12 para uma imagem com aumento de 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$ .

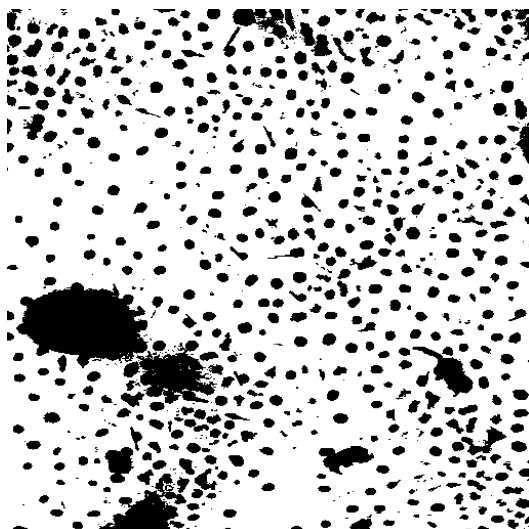
Inicialmente, a imagem tem o brilho e o contraste ajustados para uma melhor definição das “bolhas” formadas pela irradiação com laser. Faz-se, então, o ajuste da escala da imagem de acordo com o aumento obtido. Após estas definições, a região das “bolhas” é separada e binarizada (Figura 12 c). Após a binarização é feita a quantificação da área de cada “bolha” (Figura 12 d), exceto as que tocam as bordas da imagem que não são contabilizadas. Define-se a área mínima de uma “bolha” a fim de evitar que possíveis “resíduos” sejam contabilizados. Faz-se a contagem das “bolhas” da esquerda para a direita e de cima para baixo.



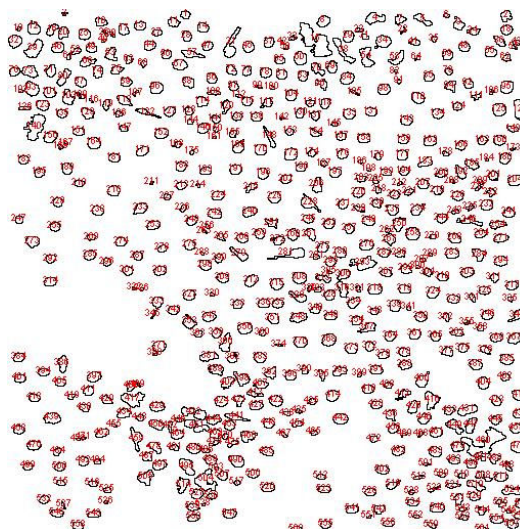
(a) Microscopia original sem barra de escala



(b) Microscopia em tons de cinza

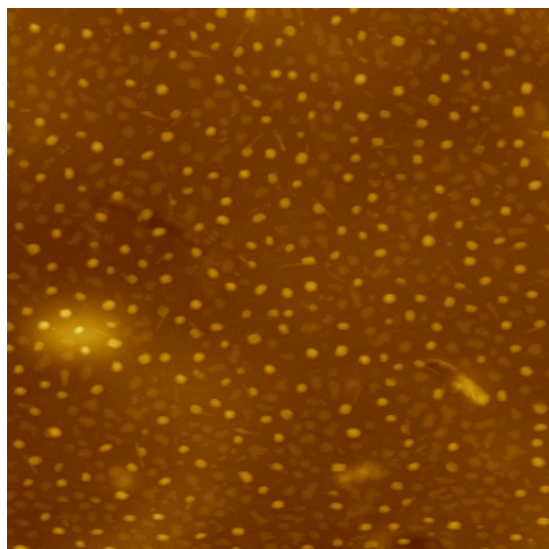


(c) Binarização

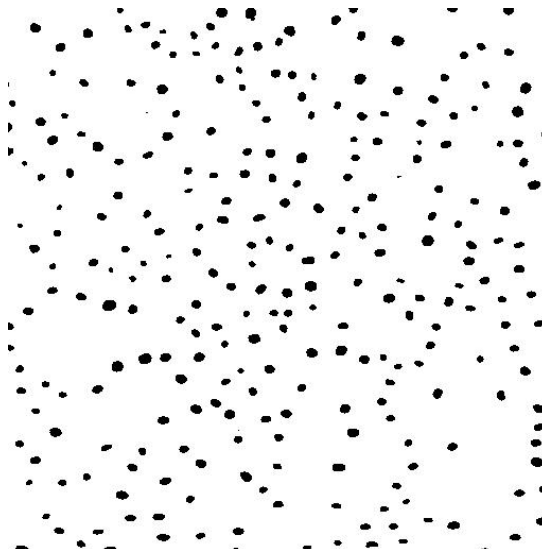


(d) Quantificação da área dos “defeitos”

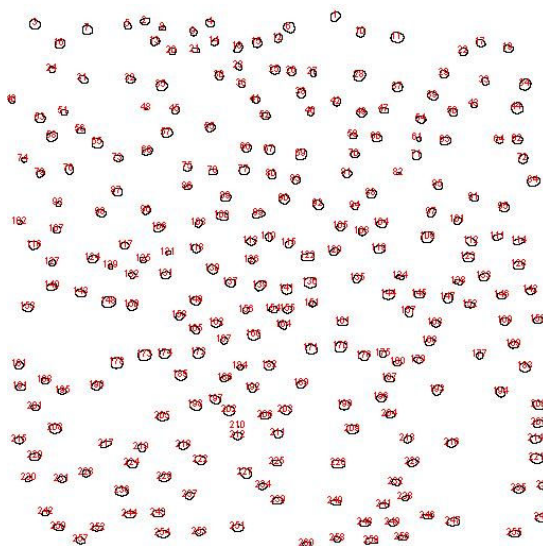
Figura 12: Quantificação da área média de cada defeito a partir de uma imagem de AFM,  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , da Amostra E ( $32\ \mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos.



(a) Microscopia original sem barra de escala



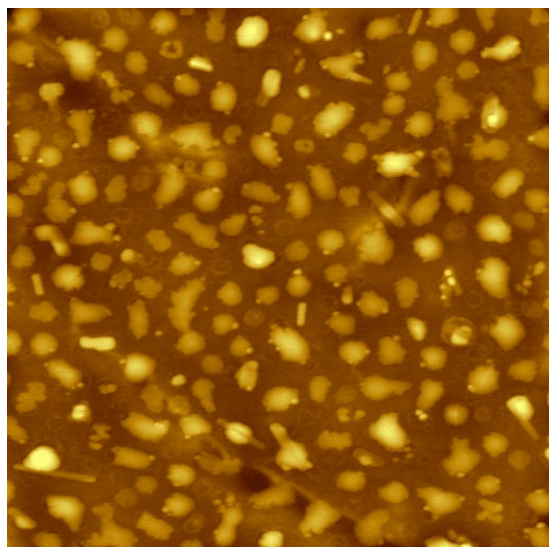
(b) Microscopia em tons de cinza



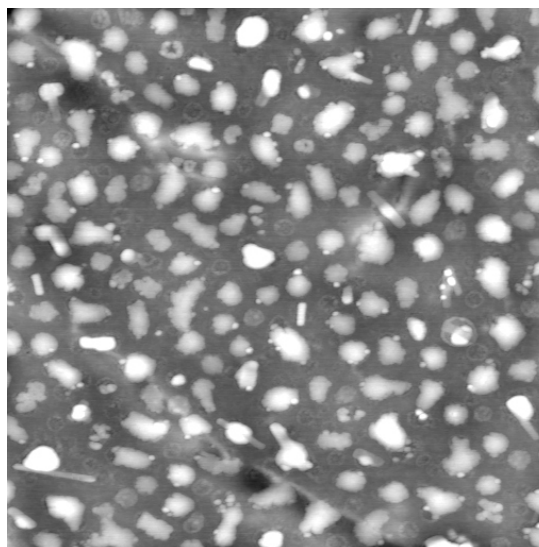
(c) Quantificação da área dos “defeitos”

Figura 13: Quantificação da área média dos defeitos a partir de uma imagem de AFM,  $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ , da Amostra E ( $32\ \mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos.

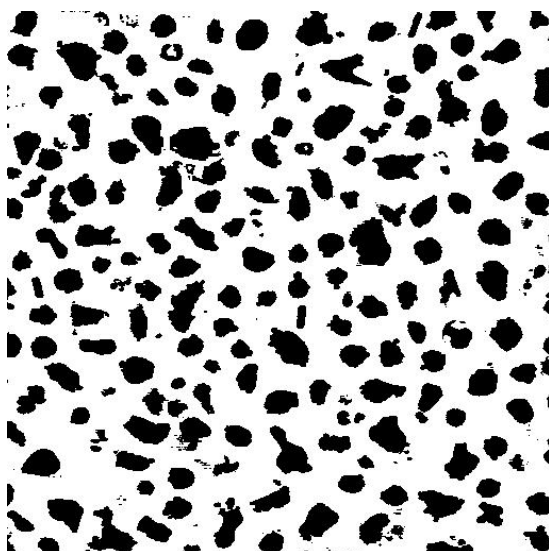




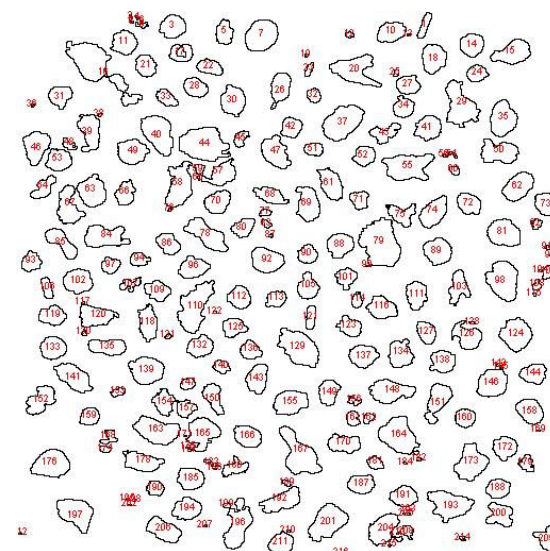
(a) Microscopia original sem barra de escala



(b) Microscopia em tons de cinza



(c) Binarização



(d) Quantificação da área dos “defeitos”

Figura 14: Quantificação da área média dos defeitos a partir de uma imagem de AFM,  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ , da Amostra E ( $32\ \mu\text{m}$ ) depois da fotoirradiação. (a) microscopia original; (b) Microscopia em tons de cinza; (c) Binarização; (d) Quantificação da área dos defeitos.

## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.3.1 Aumento da Intensidade da Fotoluminescência em filmes de Poli(3-ácido tiofenoacético) induzido por irradiação com laser.

A Figura 15 mostra ambos os espectros de absorção e emissão para a Amostra A (PTAA com 5,0  $\mu\text{m}$  de espessura). A curva de absorção é caracterizada pelo pico em 410 nm, atribuído à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis de politiofeno. O espectro de emissão caracteriza-se por uma banda larga em 587 nm provocando um deslocamento de Stokes de aproximadamente 804 meV.

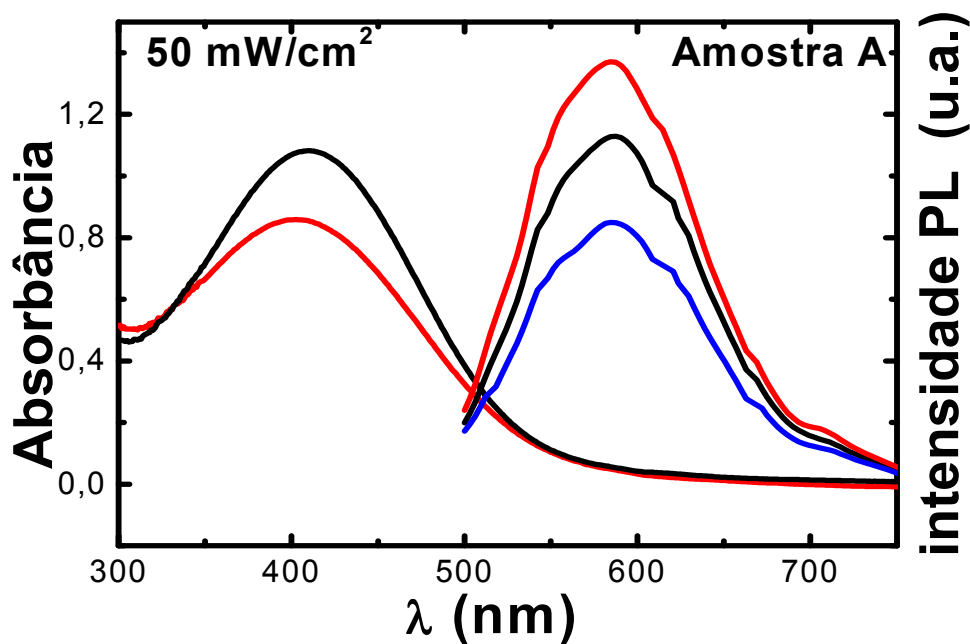


Figura 15: Espectros de absorção e PL para Amostra A, PTAA (5,0  $\mu\text{m}$ ), antes e depois da fotoirradiação com laser 458 nm  $\text{Ar}^+$  a 50 mW/cm<sup>2</sup>. (—) 0 min., 20 min (—) e 195 min (—).

Depois da fotoirradiação, o pico de absorção deslocou-se para 402 nm enquanto o pico de emissão não tem nenhuma mudança em sua posição. Portanto, o deslocamento de Stokes é de 817 meV. Considerando que estes experimentos foram realizados a 298 K, a variação no deslocamento de Stokes é menor que  $kT$ , que é, nesta temperatura, da ordem de 30 meV (onde  $k$  é a constante de Boltzmann) e, conseqüentemente, pode ser desconsiderado.

Um comportamento diferente surge analisando-se as intensidades dos espectros de absorção e emissão antes e depois da irradiação com laser. O decréscimo das intensidades de absorção indica que a densidade de grupos cromóforos responsáveis por este processo apresenta um decréscimo em seu número. Por outro lado, observou-se um aumento significativo na intensidade da banda de emissão depois de 20 min de irradiação com laser. Neste caso, a explicação não pode ser diretamente correlacionada com aquela proposta para a absorção, uma vez que diferentes mecanismos poderiam explicar tais resultados, o que será discutido ao longo desta tese. Observa-se outro resultado importante para tempos mais curtos com irradiação a laser. Sob as mesmas condições experimentais, a emissão decresce como uma função do tempo, conforme observa-se claramente na Figura 15; o resultado mostra que o efeito da irradiação com laser sobre as propriedades ópticas desta amostra é complexo. Friend et al.<sup>54</sup> observaram um comportamento similar para fotodegradação de poli(p-fenileno vinileno), PPV, e explicaram em termos da incorporação de oxigênio e/ou água dentro do filme polimérico.

Na Figura 16 identifica-se a dependência da intensidade integrada da PL com o tempo para a Amostra A. Observou-se que a intensidade da PL como uma função do tempo de irradiação, apresenta um decréscimo inicial seguido por

um aumento. Comparando-se com o valor de intensidade mínima observado a 20 min, o aumento na intensidade de emissão é de aproximadamente 57 %.

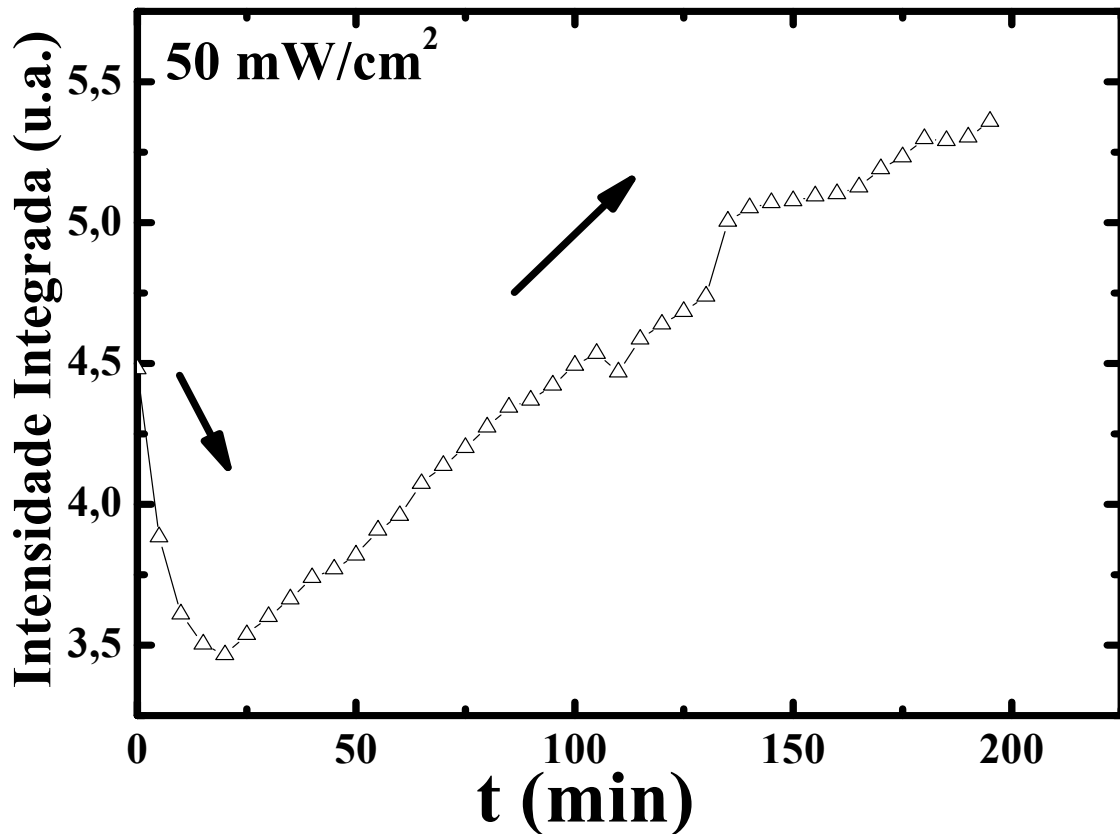


Figura 16: Dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para a Amostra A irradiada a 50 mW/cm<sup>2</sup>.

Com o intuito de investigar amostras com espessuras diferentes preparou-se um filme de PTAA bem mais fino, 1,4  $\mu\text{m}$  de espessura, o qual foi nomeado Amostra B. O filme foi preparado pela técnica de *spin-coating*. A Figura 17 mostra a dependência da intensidade da PL integrada com o tempo de irradiação

para a Amostra B, medida usando diferentes intensidades de irradiação ( $50 \text{ mW/cm}^2$  e  $250 \text{ mW/cm}^2$ ).

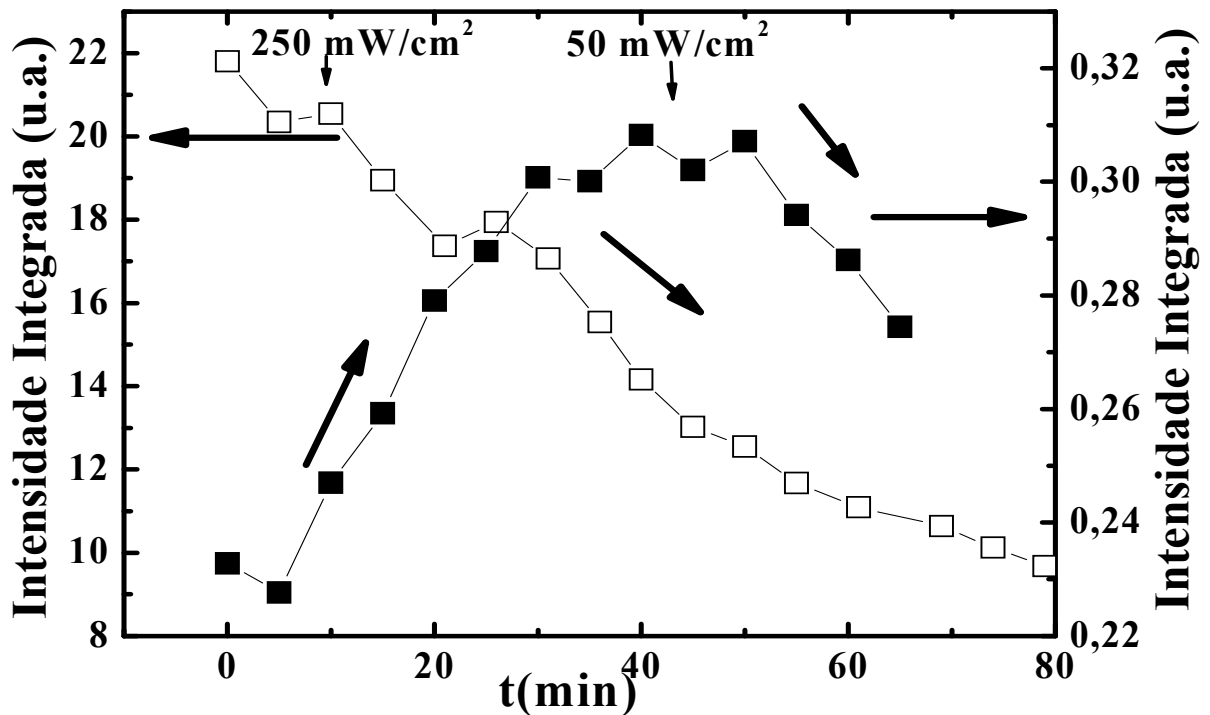


Figura 17: Dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para Amostra B a  $50 \text{ mW/cm}^2$  (—■—) e  $250 \text{ mW/cm}^2$  (—□—).

Como descrito na seção experimental, a Amostra B é mais fina que a Amostra A. Não foi possível por uma medida direta determinar a sua espessura mesmo usando um micrômetro com precisão de 1 micron. Entretanto, o espectro de absorção pode ser usado para estimar sua espessura. Considerando que a Amostra A apresenta um pico de intensidade de absorção inicial quase quatro vezes maior do que o da Amostra B (intensidades de absorção medidas para 410 nm de 1,2 para

0,33, respectivamente) estimou-se uma espessura de aproximadamente  $1,4 \mu\text{m}$  para esta última amostra. A espessura da amostra B foi obtida com base na Lei de Lambert-Beer ( $A = \epsilon bc$ ) a qual diz que para as radiações monocromáticas, a absorvância,  $A$ , de um cromóforo aumenta proporcionalmente com o comprimento do caminho,  $b$ , através do meio e com a concentração,  $c$ . Portanto, conhecendo-se a espessura da amostra A e as absorvâncias das amostras A e B estimou-se a espessura da amostra B.

A Figura 18 mostra os espectros de absorção e emissão para a Amostra B, irradiada com intensidade de excitação de  $50 \text{ mW/cm}^2$ .

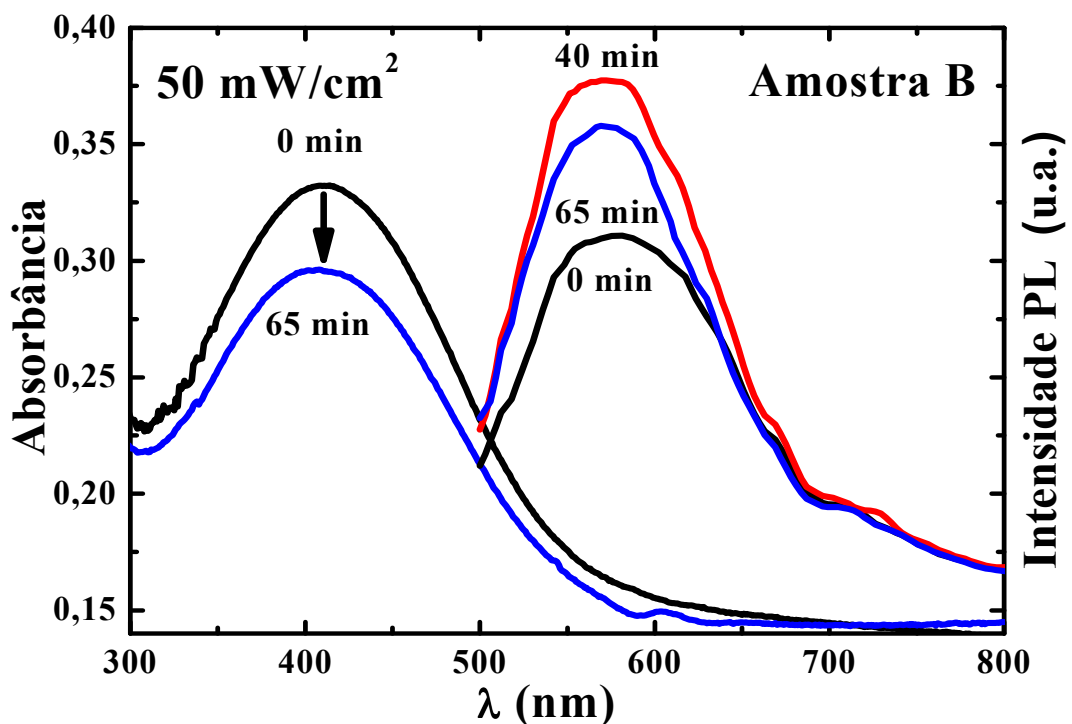


Figura 18: Espectros de absorção e PL para Amostra B (filme *spin-coating*  $1,4 \mu\text{m}$  de espessura) antes e depois da fotoirradiação com laser  $458 \text{ nm Ar}^+$  a  $50 \text{ mW/cm}^2$ . (—) 0 min., 40 min (—) e 65 min (—).

Observa-se nitidamente um aumento na intensidade da PL quando a Amostra B é irradiada usando  $50 \text{ mW/cm}^2$  de intensidade do laser. Neste caso, o decréscimo inicial também é observado, mas o mínimo na emissão ocorre em 5 min. O aumento da intensidade da fotoluminescência integrada é aproximadamente 110 % e um decréscimo é observado para tempos de irradiação maiores do que 45 min. A queda na intensidade após 40 min. de exposição ao laser significa que todo o polímero degradou-se com este tempo de irradiação. Os espectros de absorção e emissão, Figura 18, apresentam o mesmo comportamento mostrado na Figura 15, isto é, não há deslocamento significativo na posição do pico para os espectros de absorção e emissão.

Um comportamento diferente surge quando a intensidade de irradiação do laser é de  $250 \text{ mW/cm}^2$  como é mostrado na Figura 19.

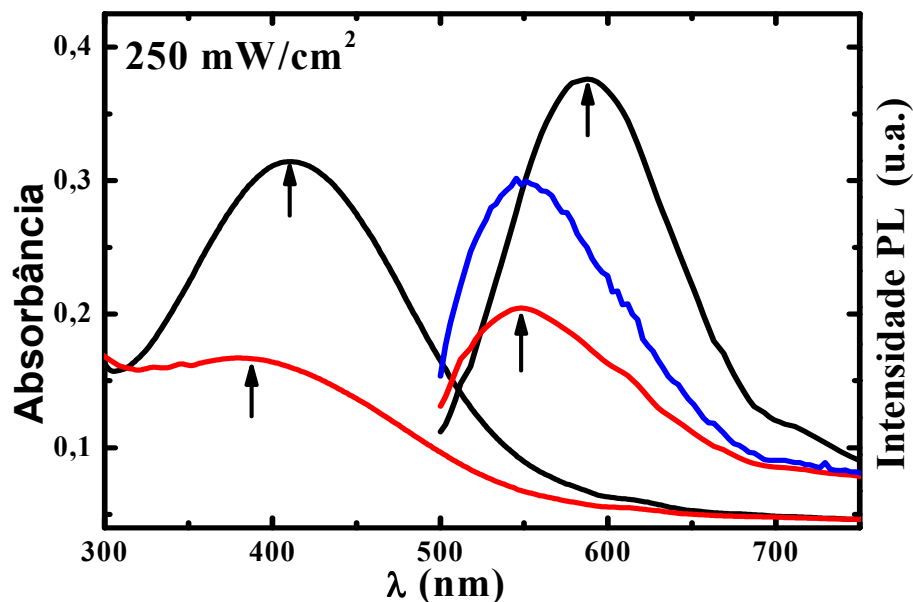


Figura 19: Espectros de absorção e emissão para Amostra B (filme *spin-coating* 1,4  $\mu\text{m}$  de espessura) antes e depois da fotoirradiação com laser 458 nm  $\text{Ar}^+$  a  $250 \text{ mW/cm}^2$ . (—) 0 min., 36 min (—) e 79 min (—).

Neste caso, observou-se que a intensidade da PL decresce como uma função do tempo de irradiação (abaixo de 40 % do seu valor inicial) e um forte deslocamento para o azul nos espectros de absorção e emissão foram observados. Além disso, um decréscimo na intensidade de absorção foi também observado. Este efeito pode ser interpretado como um decréscimo no comprimento de conjugação das cadeias poliméricas<sup>55</sup>.

A fim de explicar os resultados apresentados na Figura 15 e na Figura 18, realizou-se medidas de infravermelho (FTIR).

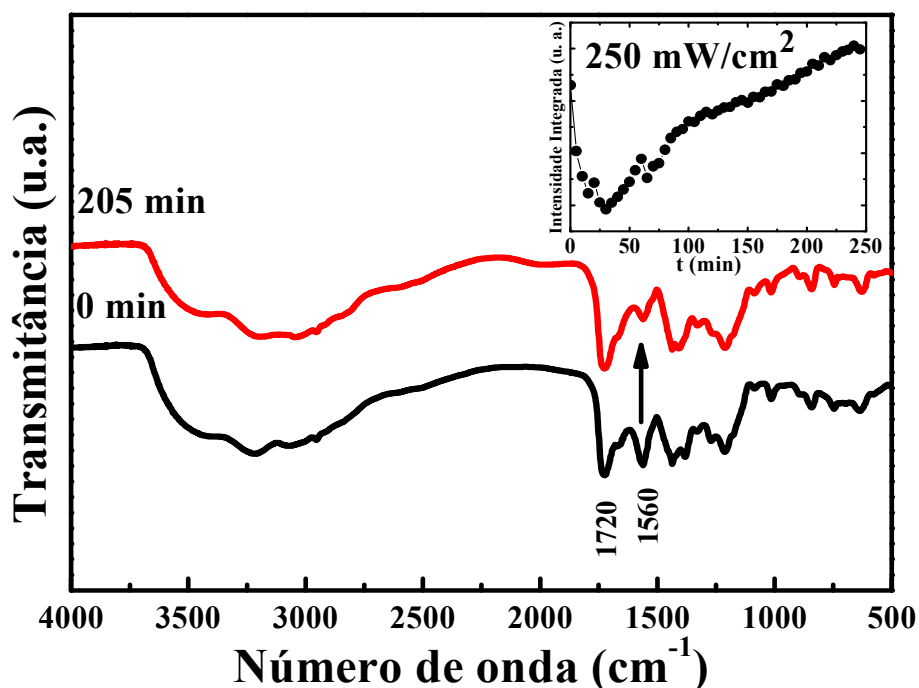


Figura 20: Espectros de FTIR antes, (—) 0 min., e depois, (—) 205 min., da fotoirradiação com laser 458 nm Ar<sup>+</sup> para a Amostra C, a 250 mW/cm<sup>2</sup> durante 205 min. O *inset* mostra a dependência com o tempo da intensidade da PL integrada para a Amostra C (9,0 μm).



Os espectros foram medidos antes e depois de 205 min de exposição ao laser. Devido o limite de detecção do equipamento de FTIR, uma amostra mais espessa, denominada Amostra C com 9,0  $\mu\text{m}$  foi preparada. Então, escolheu-se a intensidade de irradiação do laser adequada para reproduzir um comportamento similar ao observado na Figura 15. O *inset* da

Figura 20 mostra a intensidade da PL integrada como uma função do tempo para Amostra C irradiada com 250  $\text{mW}/\text{cm}^2$  de intensidade. Os picos mais importantes são aqueles associados com as ligações C=C ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) as quais podem ser tentativamente correlacionados com a deformação axial em anéis aromáticos e deformação axial do ácido carboxílico.

Observou-se um decréscimo na banda em  $1560\text{ cm}^{-1}$  depois da irradiação com laser o que pode estar relacionado com um decréscimo no número de ligações C=C, considerando que os resultados do aumento da PL (resultados para Amostras A e C) mostram um decréscimo no número de espécies químicas que tem uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  e também que a ligação C=C é necessária para este tipo de transição ocorrer. Por estas razões conclui-se que ambos os resultados estão em concordância. Em outras palavras, há um decréscimo no número de ligações nas cadeias poliméricas, o que indica que parte do polímero foi degradada. Visto que não há nenhum deslocamento para o azul ou mudança no deslocamento de Stokes para os dados apresentados para as Amostras A e C, sugere-se que somente uma pequena porção do polímero foi degradada.

Portanto, considerando um processo similar proposto para os filmes de PPV sob irradiação com laser, uma possível explicação para estes resultados poderia estar associada com uma degradação não uniforme para o filme polimérico. Considerando que o comprimento de penetração da luz,  $\lambda_0$ , é menor do que a espessura da amostra,  $d$ , a região polimérica degradada não é uniforme. Portanto

ocorrem comprimentos de segmentos poliméricos diferentes seguindo o perfil de intensidade do laser. Como uma consequência, um perfil não homogêneo de segmentos de PTAA de diferentes tamanhos de cadeias da interface ar/polímero para dentro do filme é formado. A diferença nos comprimentos dos segmentos conduz a um aumento na energia de *gap* entre estados  $\pi$ - $\pi^*$ . O perfil de energia e a forte sobreposição dos estados vibracionais permitem aos portadores de carga relaxarem a energia eficientemente através do mecanismo de transferência de Förster resultando na transferência para uma região não degradada. O confinamento de portadores, isto é, um aumento na densidade de portadores na região não degradada, aumenta a eficiência da emissão da PL. Esta proposta é corroborada pelos experimentos dos filmes de PTAA sob irradiação com intensidades do laser altas e/ou exposição de filmes muito finos de PTAA, os quais resultam somente em um decréscimo na intensidade de emissão.

#### **4.3.2 Estudo do aumento da luminescência sob vácuo e em baixas temperaturas**

Para comprovar se a presença de oxigênio é fundamental para que o efeito do aumento da PL ocorra, medidas de PL foram realizadas para a Amostra D (27  $\mu\text{m}$ ) sob condições ambientes e sob alto vácuo ( $10^{-5}$  torr) com potência do laser de 1 mW. A Figura 21 a e b mostram os espectros de PL para a amostra em ar e em alto vácuo respectivamente. No *inset*, apresentam-se as intensidades da PL integrada em função do tempo de irradiação.

As medidas de fotoluminescência em alto vácuo foram realizadas com as amostras localizadas dentro de um criostato de circuito fechado, portanto as

amostras estudadas foram submetidas à irradiação com um feixe de laser focado através de uma lente, e a área do *spot* do laser que irradiou as amostras foi de aproximadamente  $3,2 \text{ mm}^2$ , ao contrário dos experimentos mostrados até agora onde o feixe do laser era aberto com uma área de irradiação de  $0,5 \text{ cm}^2$ , de modo que irradiasse toda a superfície de estudo. Portanto, não foi possível observar o efeito do laser na absorbância das amostras após as medidas de PL, uma vez que a área irradiada é muito menor do que a área do porta amostra do espectrofotômetro utilizado nas medidas de absorção, como mencionado na seção experimental.

A Figura 21 b mostra que não houve alteração no espectro de luminescência após irradiação em alto vácuo quando comparados com o espectro medidos em ar (Figura 21 a).

Os efeitos de degradação em filmes poliméricos têm sido investigados intensamente nos últimos anos tanto com o polímero dissolvido como em filmes finos<sup>56</sup> e estão relacionados com processos de foto-oxidação quando o material é excitado. O principal produto da foto-degradação destes polímeros conjugados é a formação de grupos carbonila (C=O), promovendo defeitos estruturais que atuam como centros supressores dos portadores de carga que participam dos processos radiativos, além de quebrarem a conjugação da cadeia principal<sup>56</sup>.

No entanto, os presentes experimentos poderiam ser explicados supondo que o aumento da luminescência nos filmes estudados pode estar associado a efeitos de foto-oxidação, primariamente a quebra do grupo vinila (C=C) e substituição por grupos carbonilas (C=O). É importante ressaltar que foi observada alteração no pico posicionado em  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído à ligação C=C, nas medidas de infravermelho realizado nestes filmes depois da irradiação com laser, conforme foi mostrado na

Figura 20. Este resultado foi mais um indício de que a supressão e/ou aumento da PL é produzida por defeitos foto-incorporados o que pode estar relacionado com um decréscimo no número de ligações C=C

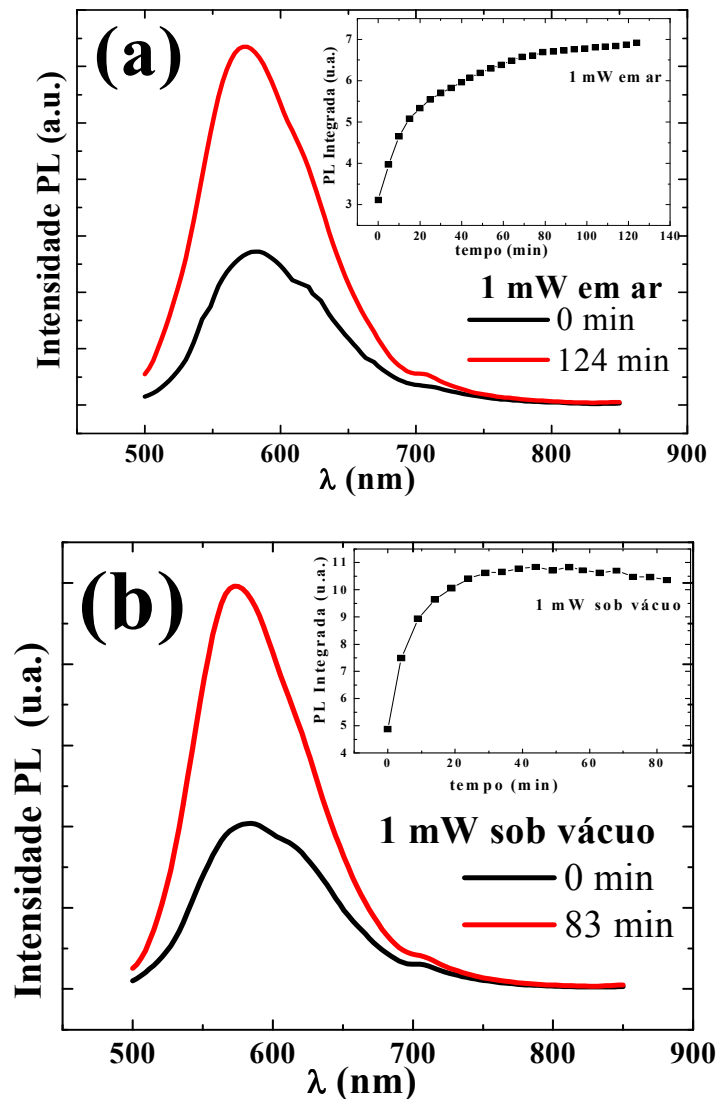


Figura 21: Espectros de PL antes e após a fotoirradiação e intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação (*inset*) para a Amostra D (27  $\mu\text{m}$ ) a 458 nm laser de íon  $\text{Ar}^+$ , 1 mW. (a) (—) 0 min, (—) 124 min em ar, (b) (—) 0 min, (—) 83 min vácuo.

Na Figura 22 são apresentados os espectros de PL em função da temperatura para Amostra D. A intensidade da luminescência de poli(3-ácidotiofenoacético) diminuiu com a queda da temperatura em função do tempo de irradiação, o que pode ser observado melhor através do gráfico da intensidade da PL integrada em função do tempo de irradiação apresentado na Figura 23.

Em semicondutores inorgânicos e orgânicos geralmente a intensidade da luminescência é suprimida com a alta da temperatura devido ao aumento de recombinações não radiativas das espécies excitadas<sup>41</sup>.

Yoshino *et al.*<sup>57</sup> estudaram a luminescência em função da temperatura em poli(3-alquiltiofenos) e observaram comportamento similar ao encontrado para poli(3-ácidotiofenoacético). Os autores realizaram medidas de PL de 95 °C (368 K) a 35 °C (313 K) e observaram uma diminuição na intensidade da PL conforme a temperatura das medidas eram mais baixas. Os mesmos sugeriram que a mudança espectral com a temperatura estaria relacionada com uma mudança na conformação das cadeias poliméricas; então explicaram os resultados em termos de uma transição de cadeias lineares (baixas temperaturas) para cadeias em forma de espirais (altas temperaturas). Segundo os autores, nesta conformação tipo espiral, a absorção interbanda muda para uma energia mais alta comparada com o caso da conformação linear. Isto ocorre devido ao fato de que na estrutura tipo espiral, o grau de planaridade dos anéis de tiofenos vizinhos é muito menor, resultando no decréscimo de comprimento de conjugação efetivo. Por outro lado, no caso de estruturas tipo espiral, o confinamento e recombinação de éxcitons seria preferencial, resultando em luminescência mais intensa<sup>57</sup>.

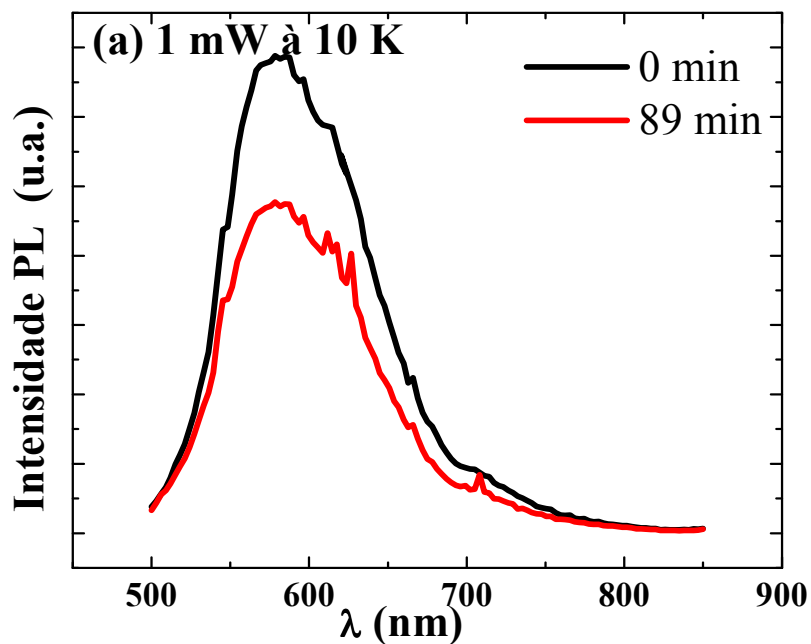


Figura 22: Espectros de PL antes e depois da fotoirradiação, (—) 0 min, (—) 89 min. Amostra D (27  $\mu\text{m}$ ), 458 nm do laser de íon  $\text{Ar}^+$ , 1 mW e 10 K.

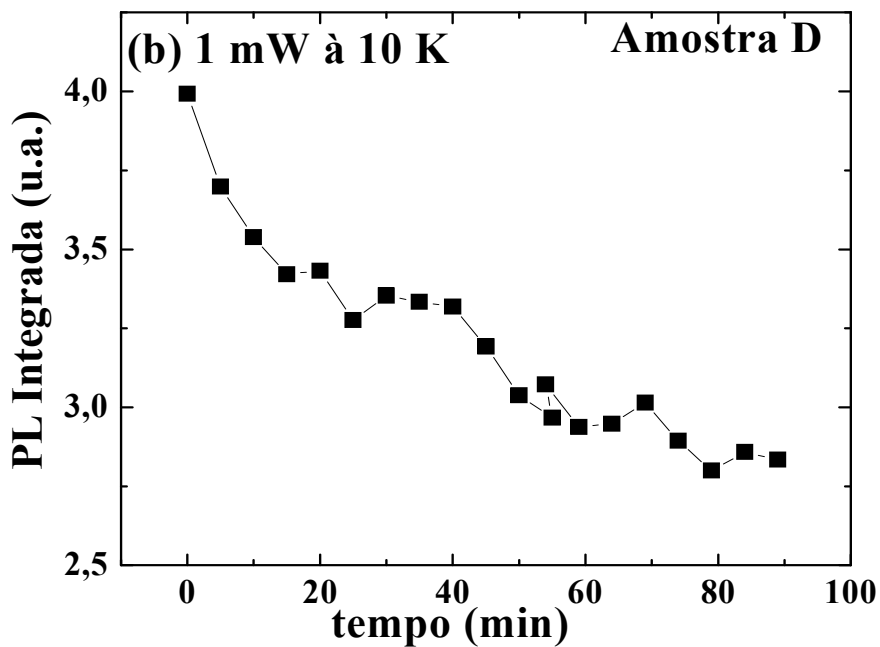


Figura 23: Dependência da intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação. Amostra D (27  $\mu\text{m}$ ), 458 nm do laser de íon  $\text{Ar}^+$ , 1 mW e 10 K.

Deve-se mencionar que a supressão da luminescência de poli(3-ácidotiofenoacético) em função do tempo de irradiação em temperaturas baixas não permanece após o aumento da temperatura novamente a 298 K.

A Figura 24 mostra os espectros de luminescência e a dependência da intensidade integrada da PL a, 1 mW, para a mesma Amostra D a 298 K. Observamos que a intensidade da PL volta a aumentar com o tempo de irradiação quando a amostra foi irradiada com o laser de íons  $\text{Ar}^+$  a 298 K.

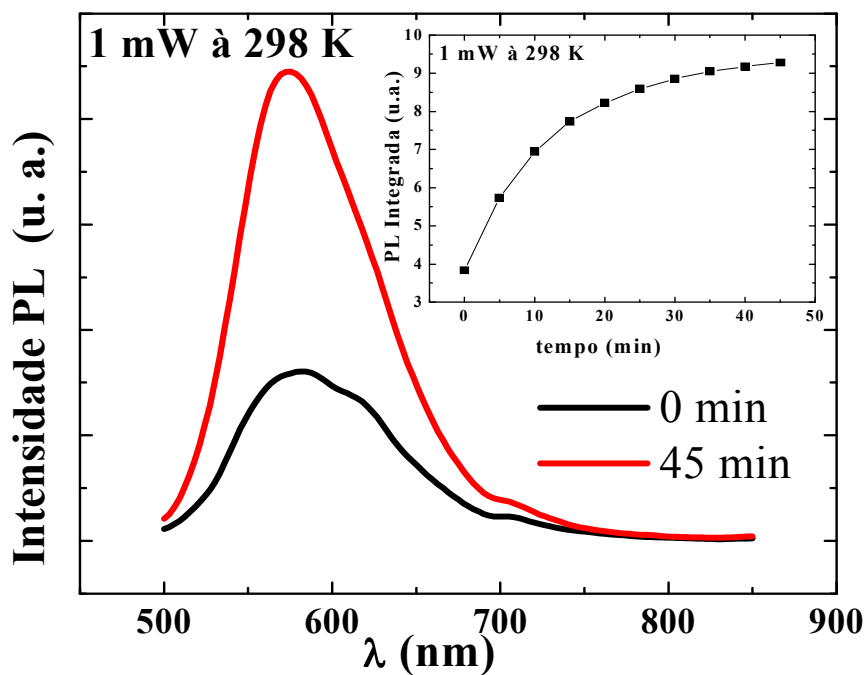


Figura 24: Espectros de PL antes e depois da fotoirradiação com 458 nm do laser de íon  $\text{Ar}^+$ : (—) 0 min, (—) 45 min a 1 mW e 298 K e dependência da intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação (*inset*). Amostra D (27  $\mu\text{m}$ ).

Deste resultado podemos confirmar que a estrutura do filme é reversível, podendo apresentar mais de uma estrutura conformacional dependendo da temperatura a que o filme polimérico for submetido.

### **4.3.3 Efeito da irradiação com laser sobre a morfologia de amostras com espessuras diferentes**

A análise da topografia de filmes de poli(3-ácido tiofenoacético) antes e depois da irradiação com laser de íon  $\text{Ar}^+$  a  $250 \text{ mW/cm}^2$  realizou-se para amostras preparadas pelas técnicas de *spin-coating* e *casting* com diferentes espessuras. A Amostra B, já discutida anteriormente, foi preparada por *spin-coating* com espessura  $1,4 \text{ }\mu\text{m}$  e uma amostra mais espessa preparada por *casting* com espessura de  $32 \text{ }\mu\text{m}$ , nomeada Amostra E. A caracterização da superfície destas amostras foi realizada por meio da técnica de microscopia de força atômica (AFM).

A Figura 25 apresenta a imagem de microscopia de força atômica em três dimensões e em aumentos  $20 \text{ }\mu\text{m} \times 20 \text{ }\mu\text{m}$  e  $10 \text{ }\mu\text{m} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$  para a amostra B respectivamente, antes de submeter o filme à irradiação com laser.

Esta figura mostra microscopias dos filmes de PTAA preparados pela técnica de *spin-coating*. A análise da superfície revela que antes da irradiação observava-se uma superfície mais lisa com algumas imperfeições, provavelmente proveniente de impurezas ou precipitados.



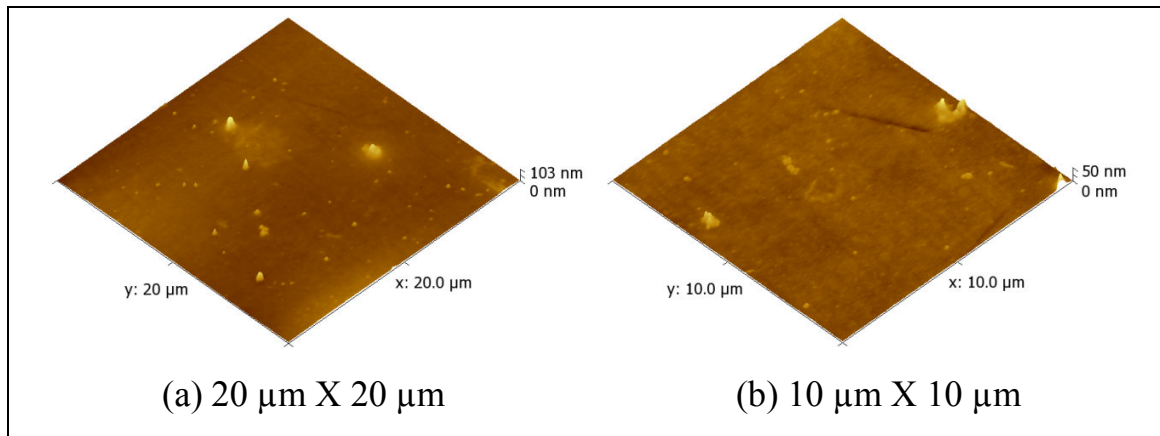


Figura 25: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B) com espessura de 1,4 μm antes da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 μm X 20 μm (a) e 10 μm X 10 μm (b).

No entanto, após a irradiação formou-se uma estrutura bastante rugosa, o que pode ser observado na Figura 26.

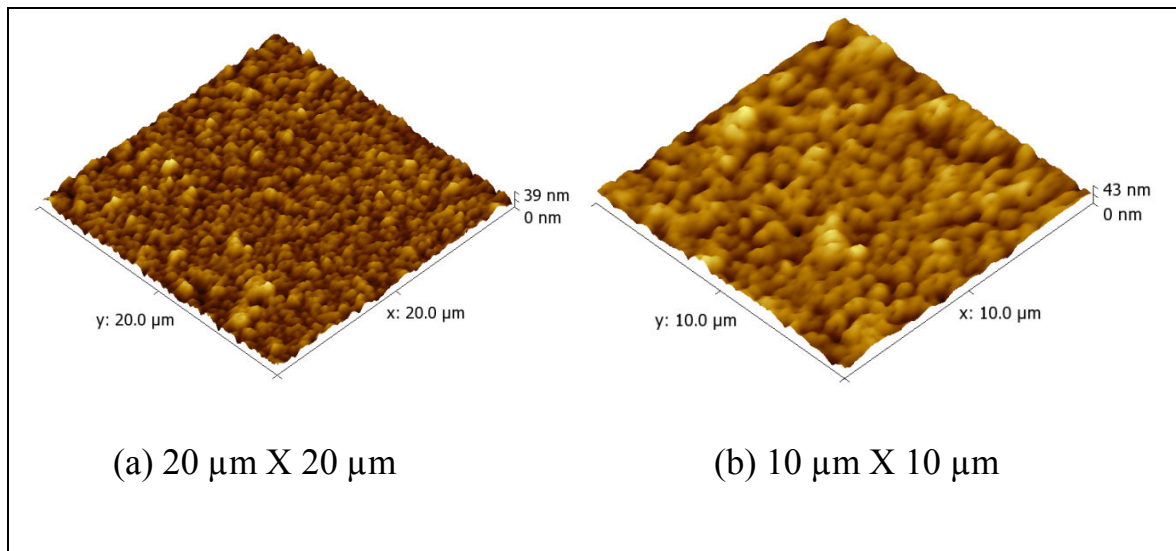


Figura 26: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B) com espessura de 1,4 μm depois da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 μm X 20 μm (a) e 10 μm X 10 μm (b).

Analisando-se outra região da mesma amostra observou-se a formação de aglomerados como pequenas ilhas; esta observação pode ser constatada na Figura 27.

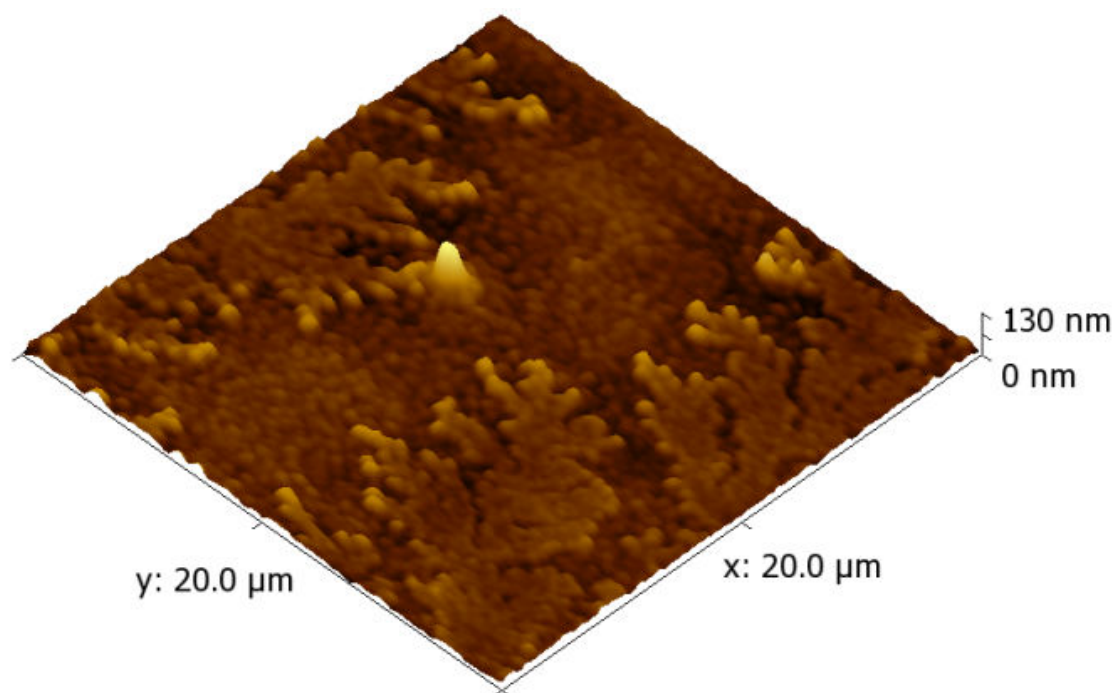


Figura 27: Imagem de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra B – 1,4 μm) depois da fotoirradiação com um aumento de 20 μm X 20 μm.

A caracterização da superfície de uma amostra mais espessa também foi realizada pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) antes e após a irradiação (Figura 28).

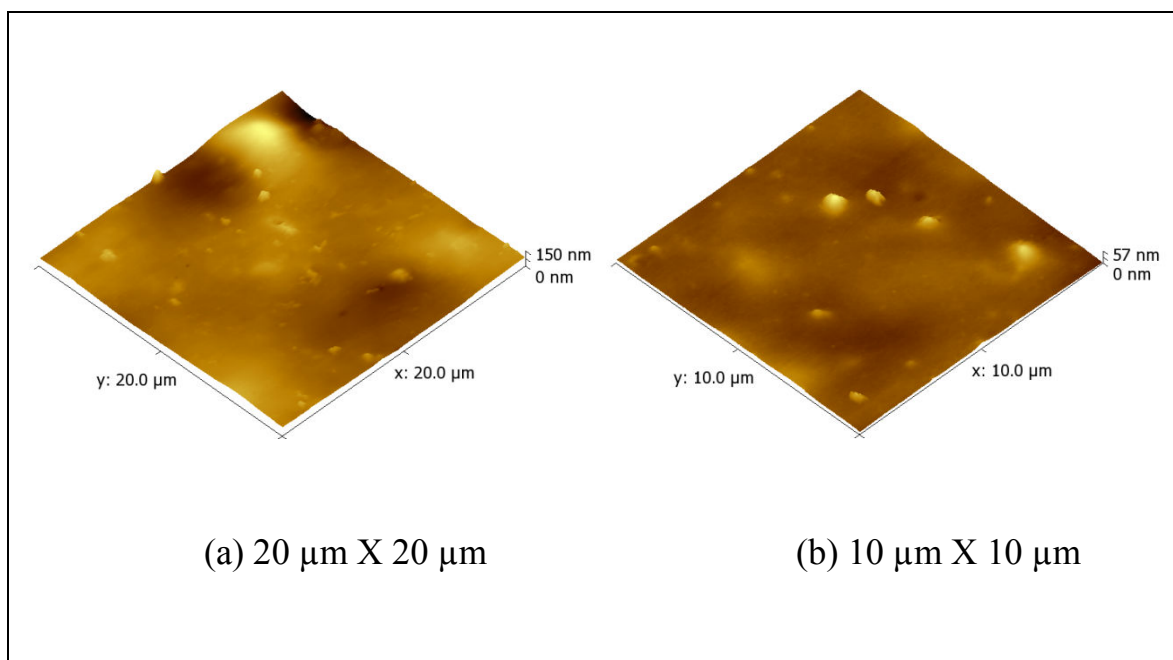


Figura 28: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 μm antes da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos (a) 20 μm X 20 μm e 10 μm X 10 μm (b).

A amostra E foi preparada por *casting* com espessura de 32 μm. As imagens de AFM antes da irradiação nesta amostra foram similares às imagens para amostra mais fina (amostra B).

No entanto, após a irradiação a amostra mais espessa (amostra E) apresentou uma morfologia superficial completamente diferente da amostra mais fina (amostra B). A Figura 29 apresenta as imagens de AFM para a amostra E (32 μm) depois da irradiação. Com dois aumentos 20 μm X 20 μm, a, tem-se uma visão mais geral, ou seja, de uma área maior e em 10 μm X 10 μm, b, é possível visualizar melhor os detalhes da superfície devido à ampliação de uma área menor.

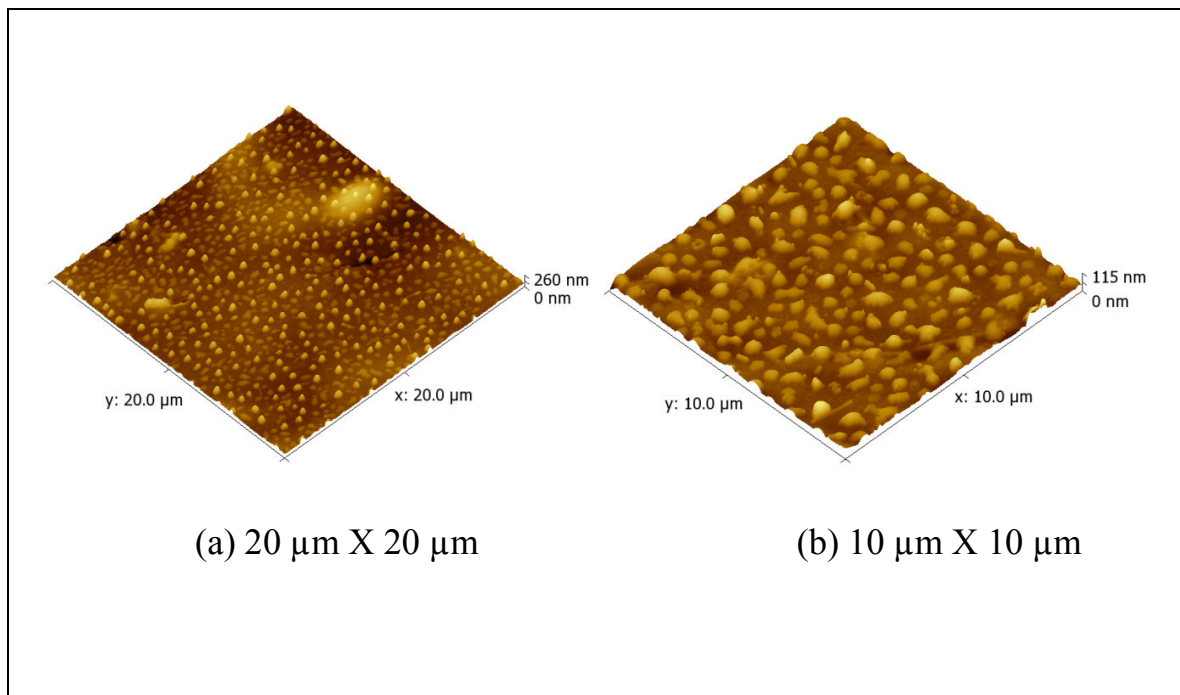
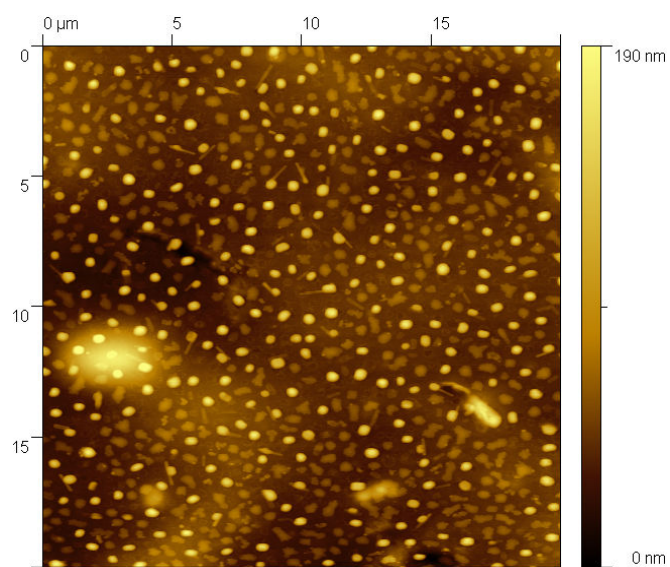
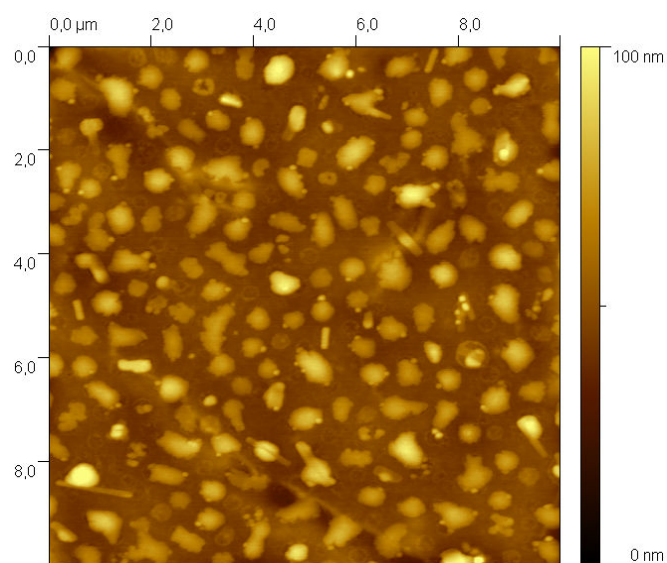


Figura 29: Imagens de AFM de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32 μm depois da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20 μm X 20 μm (a) e 10 μm X 10 μm (b).

Observou-se tanto na imagem com 20 μm X 20 μm, quanto com 10 μm X 10 μm, o aparecimento de pequenas “bolhas” de tamanhos variados que podem ser mais bem observados na mesma Figura após a irradiação, mas apresentada em duas dimensões. Na Figura 30, pode-se visualizar “bolhas” mais claras e brilhantes, isto é, que possuem uma altura maior e “bolhas” mais escuras e opacas que são mais baixas. Neste caso, a cor é artificialmente introduzida pelo software de tratamento de imagem o qual atribui tom 255 (branco) a maior altura.



(A)



(B)

Figura 30: Imagens de AFM em duas dimensões de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32  $\mu\text{m}$  depois da fotoirradiação. As imagens de AFM foram realizadas em dois aumentos 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$  (A) e 10  $\mu\text{m}$  X 10  $\mu\text{m}$  (B).

A Figura 31 a e b apresenta as distribuições de defeitos induzidos por laser dos filmes preparados por *casting* da amostras E (32  $\mu\text{m}$ ) nos dois aumentos estudados 20X20  $\mu\text{m}$  e 10X10  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

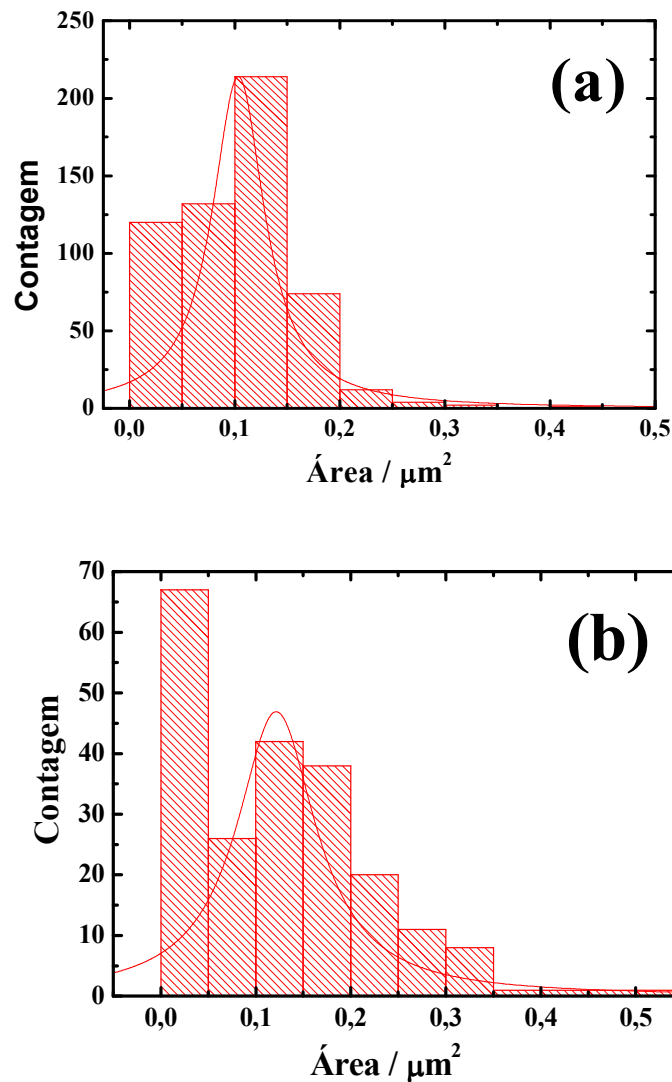


Figura 31: Histograma da distribuição das “bolhas” formadas na superfície do filme polimérico de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32  $\mu\text{m}$  depois da fotoirradiação. Imagem de AFM realizada em 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$  (a) e Imagem de AFM em 10  $\mu\text{m}$  X 10  $\mu\text{m}$ . A linha em vermelho é guia para os olhos.

O Histograma apresentado na Figura 32 exibe a distribuição somente das “bolhas” mais altas (mais claras) formadas na superfície do filme polimérico de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32  $\mu\text{m}$  depois da fotoirradiação. Imagem de AFM realizada em 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$ .

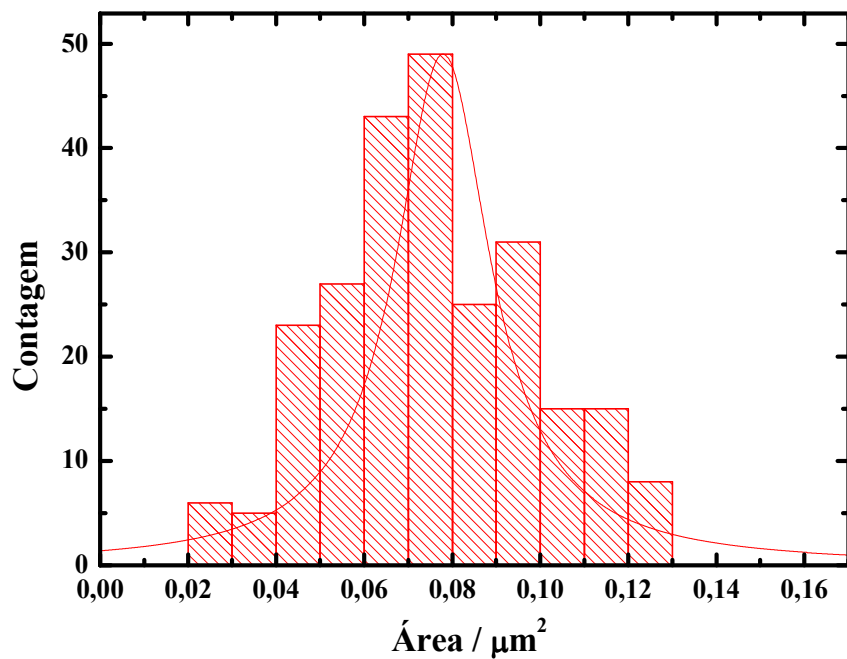


Figura 32: Histograma da distribuição somente das “bolhas” mais altas (mais claras) formadas na superfície do filme polimérico de uma amostra de PTAA (Amostra E) com espessura de 32  $\mu\text{m}$  depois da fotoirradiação. Imagem de AFM realizada em 20  $\mu\text{m}$  X 20  $\mu\text{m}$ . A linha em vermelho é guia para os olhos.

Pode-se inferir que as bolhas mais claras que são mais altas estão mais na superfície do filme e que as mais opacas parecem estar mais para o interior do filme como se a irradiação com o laser estivesse degradando a amostra e produzindo defeitos da superfície para dentro do filme.



#### 4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi investigado a fotoluminescência (PL) de filmes de Poli(3-ácido-tiofenoacético), PTAA, sob irradiação com laser evidenciando-se um decréscimo na intensidade da PL para filmes finos, enquanto que, para filmes mais espessos (espessura 5,0  $\mu\text{m}$ ), observou-se um aumento na intensidade da PL sem mudanças significativas nas posições dos picos nos espectros de absorção e emissão. Dependendo da intensidade do laser, houve um aumento na intensidade da PL seguido por um decréscimo abrupto. Os resultados podem ser explicados por uma degradação parcial do filme polimérico, o qual conduz a difusão de portadores para uma região não-degradada e um aumento na eficiência da PL.

Neste trabalho também foi verificado através de medidas realizadas em alto vácuo que a ocorrência do efeito de aumento na intensidade da PL com a irradiação não é dependente da presença de oxigênio nem da difusão do mesmo para o interior do filme. Além disso, os resultados de infravermelho não mostraram nenhuma alteração no pico associado com a ligação C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ).

As propriedades luminescentes do PTAA em 10 K foram estudadas e comparadas com o estudo a 298 K. Os resultados mostraram que a intensidade da PL é dependente da temperatura e que a temperaturas mais baixas observa-se um efeito supressivo que pode estar relacionado com uma mudança na conformação do polímero quando irradiados à temperatura de 10 K.

A morfologia superficial dos filmes antes e após a irradiação foi analisada por microscopia de força atômica, evidenciando-se que a exposição ao laser altera a morfologia do polímero.

## CAPÍTULO 5

*Neste capítulo, apresenta-se a caracterização das blendas poliméricas estudadas pelas técnicas de absorção óptica e fotoluminescência estacionária. As duas blendas, PVA/PTAA e AC/PTAA foram comparadas com filmes puros e em solução. O estudo da intensidade da PL em função do tempo de irradiação também foi realizado para ambas as blendas.*

### 5.1 INTRODUÇÃO

A mistura física homogênea ou heterogênea de dois ou mais polímeros diferentes quimicamente denomina-se blenda. Atualmente, a obtenção de blendas constitui o principal caminho para a modificação das propriedades de materiais poliméricos; pode-se obter um material com propriedades intermediárias àquelas apresentadas pelos polímeros puros ou mesmo propriedades bastante diferentes daquelas.

Basicamente as blendas podem ser miscíveis ou imiscíveis, isto é, formam uma estrutura monofásica ou polifásica, respectivamente. Neste sentido, pode-se otimizar as propriedades mecânicas de uma blenda preparando-se uma blenda miscível. Por outro lado, as blendas originadas a partir de polímeros imiscíveis apresentam separação de fases sendo suas propriedades mecânicas dependentes da morfologia de fases. A literatura sobre a síntese e caracterização de blendas é vasta e, desta forma, vamos nos ater as propriedades de blendas preparadas a partir dos polímeros mais estudados como o PPV e seus derivados e

também para os três polímeros utilizados nesta tese: PVA, AC e PTAA. Inicialmente, importa frisar que no caso do PTAA, os únicos artigos publicados são aqueles do nosso grupo<sup>9, 10, 12, 14</sup>.

Diversos trabalhos na literatura sobre a miscibilidade e as propriedades mecânicas de blendas de acetato de celulose têm sido estudados. Uesaka *et al.*<sup>58</sup> obtiveram uma blenda de triacetato de celulose com poli(succinato de butileno), que é um polímero biodegradável. A blenda deste polímero com acetato de celulose apresentou-se miscível, originando filmes homogêneos. Shashidhara *et al.*<sup>59</sup> observaram que as blendas de acetato de celulose e nylon 6 apresentaram miscibilidade quando o conteúdo em massa de AC foi superior 36 %.

As propriedades ópticas de blendas poliméricas também têm atraído grande atenção nos últimos anos. O motivo do grande interesse na investigação desses novos materiais são as suas vantagens em processabilidade, na fabricação simples por processos de solução, boa estabilidade, além de ser um método eficiente para superar defeitos como interações intercadeias. Quando as cadeias poliméricas estão isoladas, como em uma solução diluída, a foto-excitação produz principalmente éxcitons intracadeia, enquanto que em filmes ou soluções concentradas, espera-se que a foto-excitação gere espécies excitadas intercadeia. Além disso, interações intercadeia provocam a diminuição no rendimento quântico de luminescência devido a muitos processos de desativação não radiativos. A processabilidade e a eficiência da luminescência de matrizes poliméricas podem ser melhoradas quando os polímeros condutores são diluídos com um segundo polímero através de uma combinação adequada. No entanto, as propriedades ópticas de uma blenda dependem de sua composição e morfologia<sup>60, 61</sup>. Neste sentido, como já foi dito acima, é conhecido que a mistura de polímeros fornece um caminho adequado para a obtenção de materiais com novas propriedades.

Yeh *et al.*<sup>62</sup> realizaram medidas de microscopia eletrônica de varredura para investigar a morfologia de filmes de uma blenda formada de poli[2-metoxi-5-(20-etilexoxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) com um copolímero de poliestireno contendo grupos aromáticos 1,3,4-oxadiazol (PSOXD12) anexados. As micrografias mostraram que a blenda de MEH-PPV/PSOXD12 = 50/50 exibiram claramente uma fase homogênea. Os autores observaram que ambos os espectros de foto (PL) e eletroluminescência (EL) originaram-se exclusivamente da relaxação da radiação de moléculas excitadas de MEH-PPV, visto que nenhuma emissão de cromóforos aromáticos 1,3,4-oxadiazol foi detectada, sugerindo então que nenhuma separação de fase forma-se na blenda. A combinação dos polímeros resultou na redução das interações intercadeia e na largura total à meia altura em espectros de foto e eletroluminescência quando comparados com o MEH-PPV puro e melhorou o balanço de carga entre elétrons e buracos, simultaneamente; o desempenho alcançado pelos dispositivos foi significativamente melhor. Além disso, a incorporação de segmentos de poliestireno em PSOXD12 tem a vantagem de melhorar a solubilidade de aromáticos rígidos como o 1,3,4-oxadiazol.

He *et al.*<sup>63</sup> obtiveram dispositivos com desempenho superior pela mistura de poli[2-metoxi-5-(20-etilexoxi)-p-fenilenovinileno] com um poliestireno (PS) inerte comparando com o polímero puro, o que tinha sido atribuído ao efeito de diluição e interação intercadeia reduzida.

Wang *et al.*<sup>64</sup> relataram que a intensidade de eletroluminescência de poli(3-alquiltiofeno) com cadeias laterais alquila mais curta poderia ser aumentada pela mistura de uma pequena quantidade de poli(N-vinilcarbazol) (PVK). A intensidade de eletroluminescência de poli(3-alquiltiofeno) com cadeia lateral alquila mais curta é aumentada por dopagem por PVK, um material semiconductor tipo-p. Dispositivos eletroluminescentes de filmes preparados pela técnica de *spin*

*coating* de poli(3-octiltiofeno) e da blenda de poli(3-octiltiofeno)/PVK foram montados entre eletrodo de óxido de estanho-índio (ITO) e alumínio. A transferência de carga do PVK para P3OT ocorre no dispositivo eletroluminescente P3OT/PVK e a intensidade de EL deste diodo é muito maior do que no diodo de apenas P3OT, indicando que o PVK tem influência sobre a eletroluminescência de P3OT.

A investigação das características da fotoluminescência (PL) de poli(3-octiltiofeno) (P3OT) diluída em uma matriz sólida de polipropileno foi relatado por Kanemoto *et al.*<sup>65</sup>. Usando a espectroscopia de fotoluminescência resolvida no tempo os autores observaram um aumento contínuo na eficiência quântica e no tempo de vida da PL com a diminuição da concentração de P3OT nas blendas com polipropileno. Através da análise dos espectros de PL, os autores concluíram que o aumento da eficiência quântica nesta blenda foi devido ao aumento na velocidade de decaimento radiativo quando comparada ao processo não-radiativo, nos filmes de P3OT puro. Por sua vez, estas diferenças entre a blenda e o filme puro foram causadas pela diferença no grau de acoplamento intercadeia.

Neste contexto, a proposta do presente capítulo desta tese é continuar uma investigação já iniciada em trabalhos anteriores em nosso laboratório sobre o sistema químico em questão, contribuindo com uma investigação mais sistemática das propriedades ópticas observadas, mas ainda não inteiramente exploradas. Nesta investigação, o estudo abrangerá fatores como: a comparação entre as diferentes blendas de PTAA com os polímeros PVA ou AC, a composição do polímero com diferentes concentrações de PTAA nas blendas. Abordar-se-á também o problema do aumento e/ou supressão da luminescência do PTAA induzido pela foto-irradiação com laser e a investigação das propriedades do PTAA na forma sólida e em solução tanto para o PTAA puro, quanto na forma de blendas.

## 5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Preparação das blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA

Foram preparadas soluções de poli(vinil álcool) (PVA) ou acetato de celulose (AC) dissolvendo-se 33 g/L de PVA ou AC em solução 0,1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e em dimetilformamida (DMF). Em seguida adicionaram-se a essas soluções quantidades diferentes de PTAA, 0,0025 g, 0,0050 g, 0,0250 g e 0,0500 g, variando assim a proporção entre o PTAA e os polímeros hospedeiros. As blendas obtidas foram de 0,5, 1,0, 5,0 e 10 % de PTAA. Todas as soluções mantiveram-se sob agitação por uma hora. Em seguida, foram colocadas no ultra-som por mais uma hora e, posteriormente, em uma centrífuga por 30 minutos. Os filmes foram preparados por *casting* com uma camada de 200  $\mu\text{L}$ , assim como soluções de 0,1000 g de PVA em 0,1 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 0,0010 g de PTAA, neste caso, contendo somente o polímero luminescente. As Tabela 2 e Tabela 3 apresentam as soluções e filmes e suas respectivas espessuras.

Tabela 2: Soluções da blenda de PVA/PTAA e de PTAA puro.

Soluções	Massa de PTAA (g)	Massa de PVA (g)
PTAA	0,0010	-
PVA/PTAA	0,0010	0,1000

Tabela 3: Amostras de PTAA e das blendas de PTAA com PVA ou AC preparadas por *casting*.

Amostras	Massa de PTAA (g)	Percentuais da massa de PTAA (%)	Espessuras ( $\mu\text{m}$ )
PTAA ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	0,0250	-	2,5
PTAA (DMF)	0,0250	-	3,0
PVA/PTAA	0,0025	0,5	10
PVA/PTAA	0,0050	1,0	15
PVA/PTAA	0,0250	5,0	20
PVA/PTAA	0,0500	10	22
PVA/PTAA	0,2500	50	36
PVA/PTAA	0,1000	20	48
AC/PTAA	0,0025	0,5	13
AC/PTAA	0,0050	1,0	15
AC/PTAA	0,0250	5,0	17
AC/PTAA	0,0500	10	22

Os filmes foram fotoirradiados utilizando os lasers de íon  $\text{Ar}^+$  a 458 nm e He/Cd a 442 nm com intensidades de  $50 \text{ mW/cm}^2$ . Registrou-se o sinal de PL por um espectrômetro Spex 500M acoplado a uma fotomultiplicadora R5108

Hamamatsu. Com a utilização de um espectrofotômetro Varian Cary 5G obtiveram-se os espectros de absorção.



### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Além da investigação das propriedades ópticas do PTAA realizou-se o estudo em blendas poliméricas deste polímero com poli(vinil álcool) (PVA) ou acetato de celulose (AC). A análise do comportamento fotoquímico destas blendas realizou-se através do emprego de técnicas de espectroscopia de absorção e emissão. As blendas de PVA/PTAA ou AC/PTAA apresentaram propriedades mecânicas características de materiais plásticos com certa flexibilidade, haja vista a auto-sustentabilidade das amostras quando retiradas dos substratos. No entanto, as blendas de acetato de celulose e PTAA preparadas mostraram-se quebradiças na ausência do substrato.

As propriedades eletrônicas de polímeros conjugados dependem sensivelmente da conformação física das cadeias poliméricas e do modo como elas estão dispostas em filmes. Um filme de polímero conjugado é composto de muitas cadeias poliméricas individuais. As conformações físicas dessas cadeias e o modo como elas se comportam, incluindo as mudanças associadas em comprimento de conjugação ao longo da cadeia polimérica, determinam muitas das propriedades eletrônicas e ópticas importantes.

A Figura 33 mostra os espectros de absorção e PL para as blendas de AC/PTAA e PVA/PTAA. As blendas foram realizadas com um percentual de PTAA relacionado à massa de AC e PVA de 5 %. Conforme descrito na seção experimental, as espessuras desses filmes foram medidas utilizando-se um micrômetro com precisão de 1 micron.

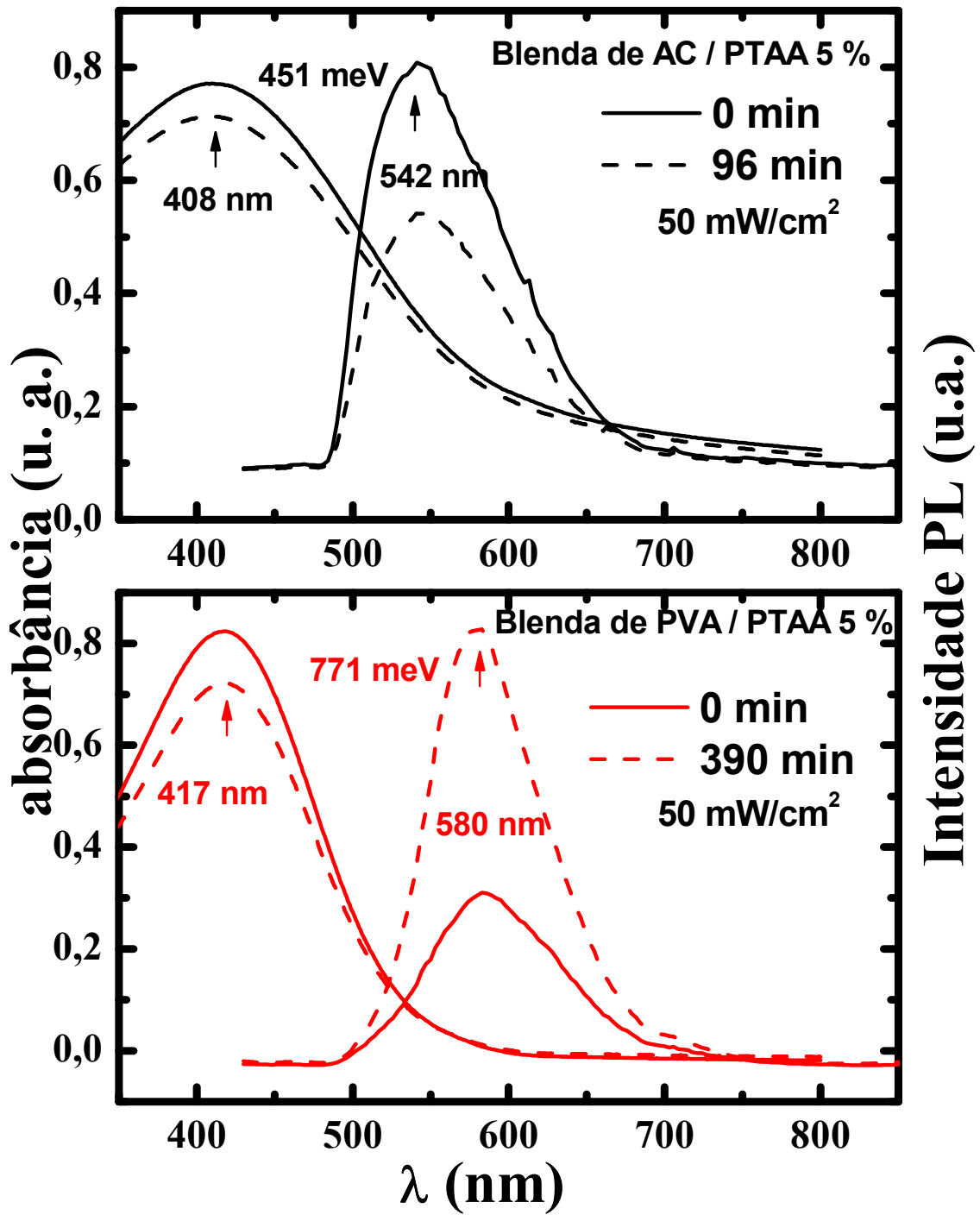


Figura 33: Espectros de absorção e emissão para os filmes das blendas de AC/PTAA 5 % (a) e PVA/PTAA 5 %. laser de íon Ar<sup>+</sup> 458 nm, P = 50 mW/cm<sup>2</sup>.

Como podem ser observados, os espectros de absorção e de emissão das blendas de AC/PTAA e PVA/PTAA exibem máximos em 408 nm, 542 nm, 417 nm e 580 nm, respectivamente, dando deslocamentos de Stokes de 451 meV e 771 meV. Quando comparamos as duas blendas nas mesmas condições, observamos para a blenda de PVA/PTAA um deslocamento para a região do vermelho em ambos os espectros, absorção e emissão. Estes resultados sugerem que as cadeias do PTAA podem ter uma conjugação do sistema  $\pi$  mais efetiva na blenda de PVA/PTAA do que na blenda de AC/PTAA. Isso indica que o PTAA diluído em PVA apresenta suas cadeias mais estendidas que quando diluído em AC. Assim, pode-se sugerir que o poli(vinil álcool) induz o aumento da conjugação do PTAA.

Considerando-se que as amostras tenham sido preparadas nas mesmas condições, as mudanças nos máximos de absorção e de PL podem estar associadas a uma mudança estrutural na cadeia polimérica do PTAA devido às interações que envolvem os dois polímeros, provavelmente entre os grupos carboxilas do PTAA e os grupos hidroxilas do poli(vinil álcool) ou acetato de celulose.

Por outro lado, o efeito de exposição ao laser das blendas de AC/PTAA foi muito mais drástico do que para a blenda de PVA/PTAA. Observou-se uma queda acentuada na intensidade da PL para a blenda de AC/PTAA em 96 min de irradiação enquanto que no caso da blenda de PVA/PTAA ocorreu um aumento significativo em 390 min de exposição ao laser. Os máximos de PL para ambos os filmes não se deslocaram depois da fotoirradiação.

A Figura 34 apresenta as curvas de intensidade integrada versus o tempo de irradiação para as blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA em várias concentrações de PTAA.

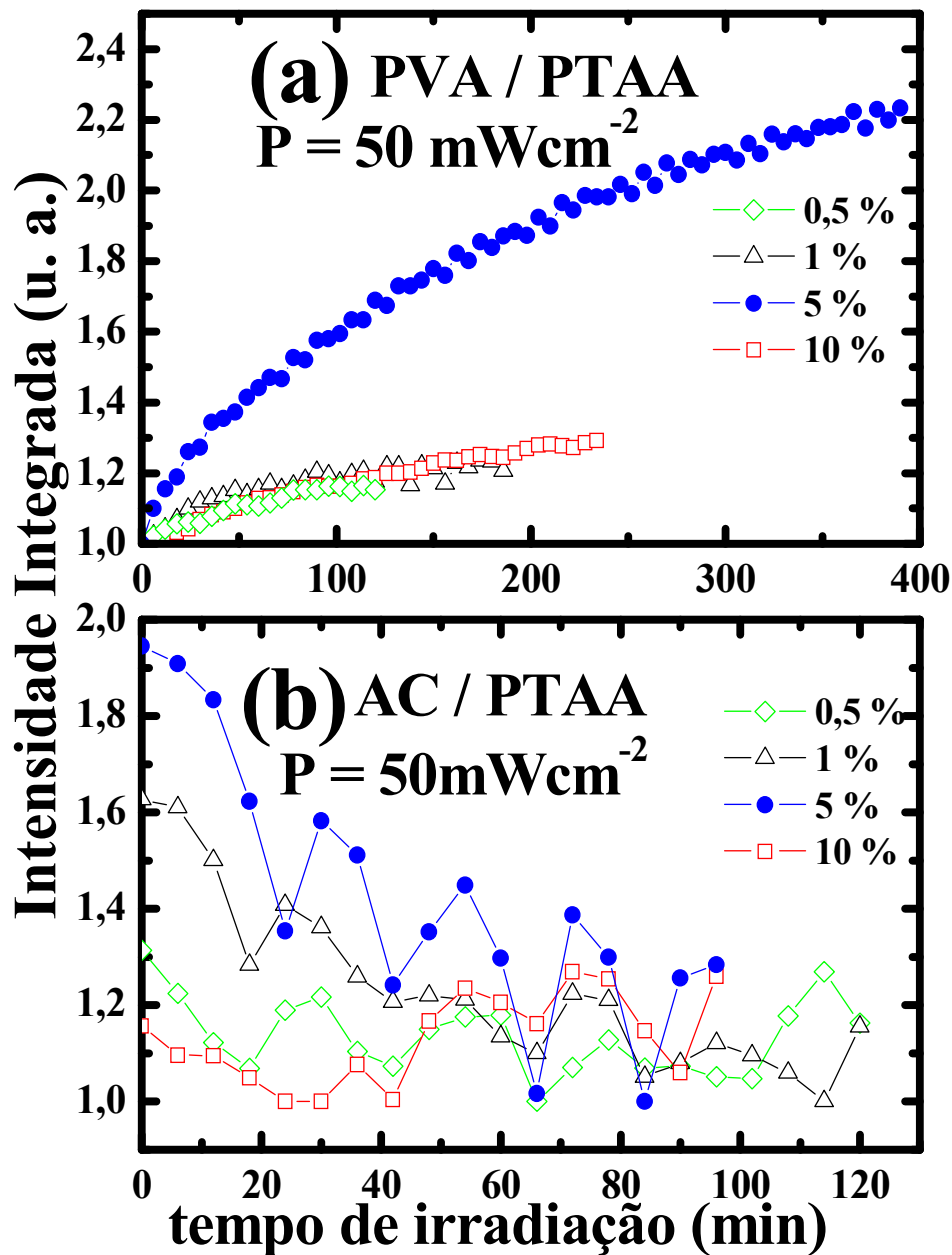


Figura 34: Intensidade da PL integrada com o tempo de fotoirradiação para as blendas de PVA/PTAA (a) e AC/PTAA (b) para percentagens de PTAA diferentes.  $P = 50 \text{ mW/cm}^2$ .

Para a blenda de PVA/PTAA observou-se um aumento na intensidade da PL em todas as concentrações estudadas. Para a de PVA/PTAA 5 %, obteve-se o

maior aumento de intensidade com o tempo de irradiação com 458 nm do laser de íon Ar. Já para o caso da blenda de AC/PTAA, constatou-se somente a diminuição da intensidade integrada da PL em função do tempo de irradiação para todas as blendas preparadas com concentrações de PTAA diferentes.

Conforme discutido anteriormente, essas diferenças nas intensidades das blendas de AC/PTAA e PVA/PTAA, com o tempo de irradiação, podem estar relacionadas a diferentes interações entre o PTAA e os polímeros hospedeiros utilizados, no caso o AC e o PVA. Outra sugestão igualmente provável é que o resultado da supressão na intensidade da luminescência com o tempo de irradiação para as blendas de AC/PTAA indica que estes materiais podem exibir separação de fase. Conseqüentemente, o filme formar-se-á por duas fases: algumas regiões compostas por uma fase de cadeias de PTAA aglomeradas, outras por cadeias do acetato de celulose. Desta maneira, a preparação da blenda de PTAA com acetato de celulose apresenta um resultado contrário ao esperado. Em vez de aumentar o espaço intercadeia aproximam-se ainda mais as cadeias devido à formação de uma fase aglomerada do polímero luminescente aumentando assim, a probabilidade de decaimentos não radiativos.

O entendimento das interações entre as cadeias poliméricas conjugadas em soluções, filmes puros e em blendas é de fundamental importância. Cadeias poliméricas conjugadas, entretanto, possuem uma estrutura que tendem a torcerem e enrolarem-se. De uma série de cromóforos ligados, cada qual tem uma extensão e delocalização de elétrons  $\pi$  diferentes; cada segmento conjugado tem sua extensão de conjugação limitada pelas torções das cadeias poliméricas. Os segmentos mais longos têm uma energia de *gap*  $\pi$ - $\pi^*$  menor enquanto que a energia do éxciton de segmentos mais curtos será muito mais alta. Os éxcitons sobre segmentos de energias altas sofrem rápida transferência de energia para segmentos de energia

mais baixa, tanto que aproximadamente toda emissão vem da energia baixa, cromóforos com comprimentos de conjugação longos.

Neste ponto do trabalho experimental, efetuou-se uma pequena mudança na energia de excitação com o objetivo de comparar os dados com aqueles descritos no próximo capítulo. Surpreendentemente, ocorreram profundas alterações na excitação, como se discutirá nos parágrafos seguintes.

A Figura 35 apresenta os espectros de absorção e PL para os filmes de PTAA puro em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e na forma de blenda com PVA e para as soluções de PTAA puro em meio de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e blenda de PVA/PTAA em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Neste caso foi usado para excitação da amostra o laser de He/Cd (442 nm).

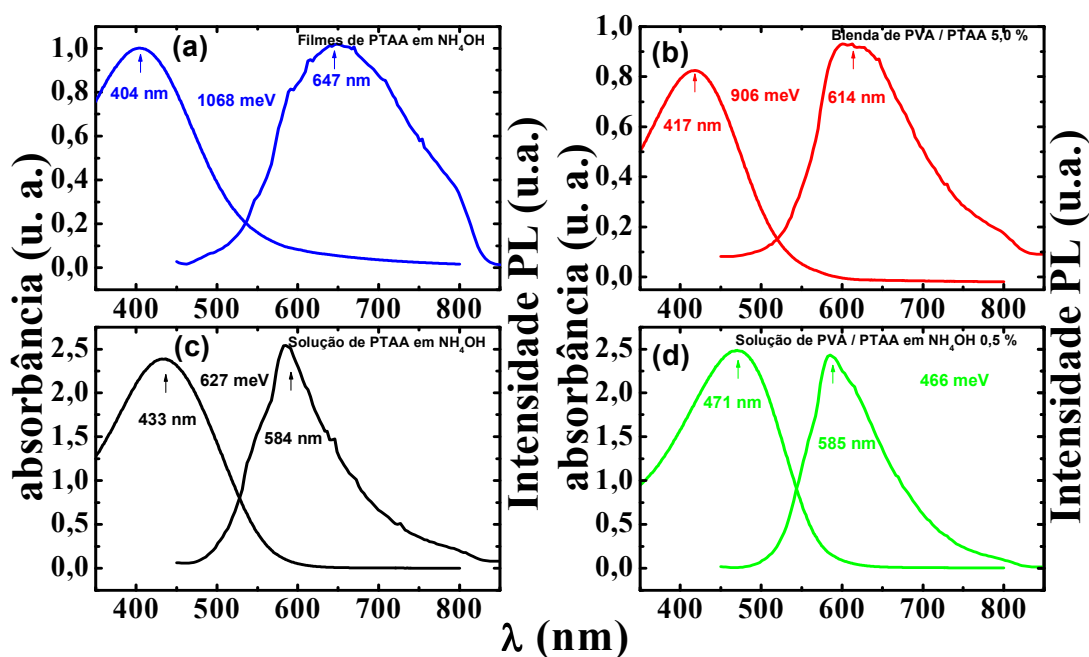


Figura 35: Espectros de absorção e emissão para os filmes de PTAA (0,0250 g -  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (a) e PVA/PTAA 5,0 % (b) e para soluções de 0,0025 g PTAA ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (c) e PVA/PTAA 0,5 % (d) a  $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , laser de He/Cd (442 nm).

Um deslocamento para o azul foi identificado para os espectros de emissão e um deslocamento para o vermelho para os espectros de absorção de filmes de PTAA mais concentrados para filmes cada vez mais diluídos, ou seja, de filmes puros de PTAA para filmes na forma de blendas e para soluções. Entretanto, observou-se um decréscimo na magnitude do deslocamento de Stokes dos filmes de PTAA puro para filmes da blenda com PVA e para as soluções de PTAA puro e para a blenda de PVA/PTAA em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ou seja, os mesmos foram de 1068 meV, 906 meV, 627 meV e 466 meV, respectivamente. Tais resultados poderiam ser explicados devido ao alongamento do comprimento de conjugação efetivo da cadeia do PTAA na forma de blendas e em solução do que aquele no filme puro<sup>66</sup>. Deslocamento para o azul do espectro de PL no estado estacionário de amostras diluídas com respeito àquelas nos filmes puros foram relatados na literatura. Este fenômeno tem sido comumente considerado uma característica na PL resultante de excitações intracadeia<sup>11</sup>.

Agora que foi apresentado como as interações polímero-polímero e polímero-solvente afeta a conformação e as propriedades ópticas de filmes de PTAA e em blendas de PTAA com PVA e suas soluções, o próximo resultado mostra os filmes de PTAA puro em DMF e em blenda com AC. A Figura 36 apresenta os espectros de absorção e emissão para estes filmes excitados com um laser de He/Cd (442 nm).

Observou-se para o caso da blenda de PTAA com AC que, tanto o espectro de absorção quanto o de emissão, deslocaram-se para o azul. Os filmes de PTAA puro em DMF e na forma de blenda com AC apresentaram  $\lambda_{\text{máx}}$  em 437 nm e 649 nm e 421 nm e 614 nm, respectivamente, sendo os deslocamentos de Stokes de 780 meV para o filme puro e 756 meV para a blenda AC/PTAA.

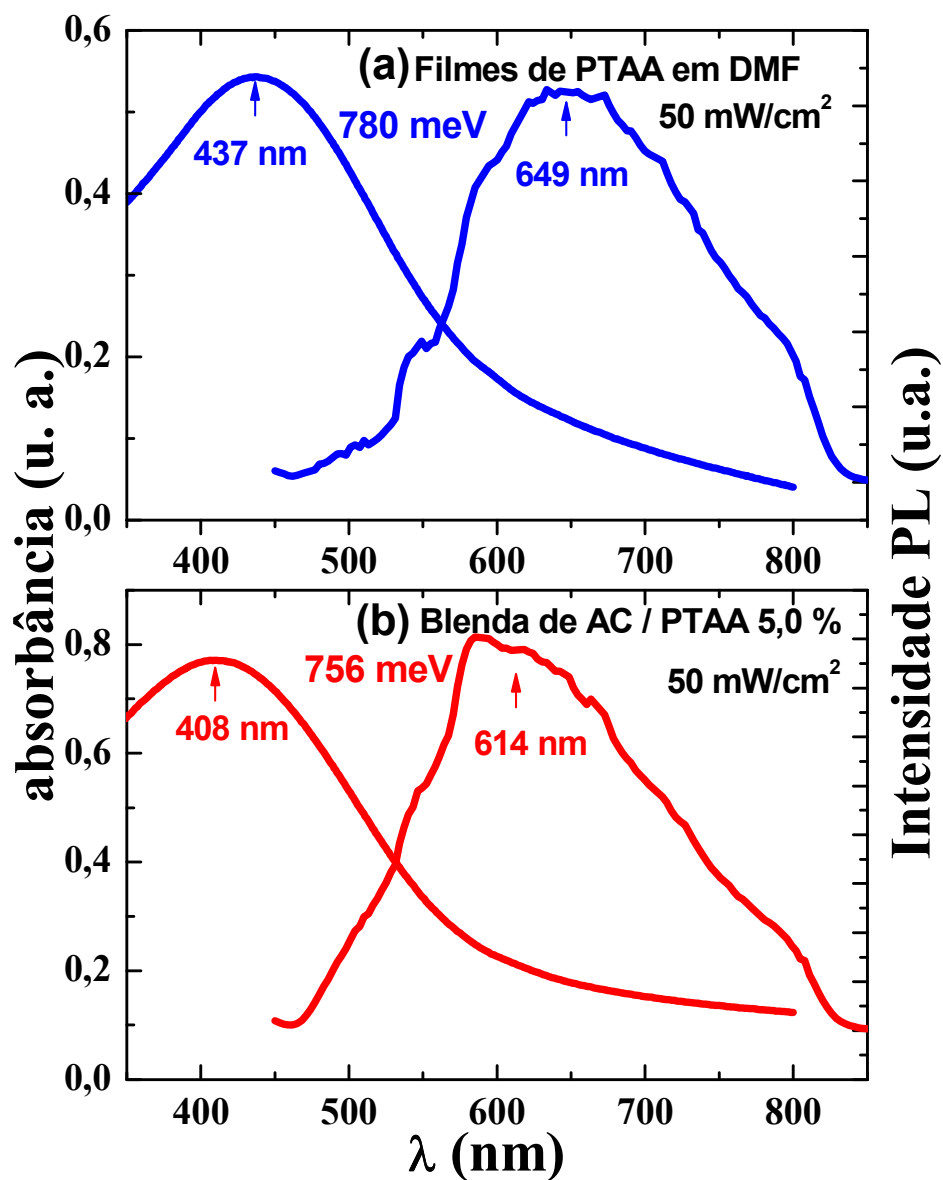


Figura 36: Espectros de absorção e emissão para os filmes de PTAA (0,0250 g - DMF) (a) e AC/PTAA 5,0 % (b) a 50 mW/cm<sup>2</sup>, laser de He/Cd (442 nm).

Neste caso, o deslocamento de Stokes também foi menor para filmes diluídos em blendas. Mudanças similares em espectros de fotoluminescência foram



observadas em polímeros conjugados e associadas à redução do tamanho de conjugação médio<sup>11</sup>.

Estes resultados podem ser explicados em termos da interação entre os polímeros que compõe as blendas preparadas, como por exemplo, interações de hidrogênio. Os grupos OH do poli(vinil álcool) podem formar pontes de hidrogênio com as carboxilas do PTAA. Este fato explica os deslocamentos dos máximos de absorção para o vermelho e de emissão para o azul do polímero puro para blendas e soluções no caso dos filmes e soluções preparados a partir das soluções de PTAA em solução aquosa de NH<sub>4</sub>OH e de blendas de PVA/PTAA, e deslocamentos dos máximos de absorção e emissão para o azul do polímero puro para a blenda de AC/PTAA. No caso das blendas podem ocorrer interações via pontes de hidrogênio do PTAA com o poli(vinil álcool) ou com o acetato de celulose, enquanto que no polímero puro há somente interações entre as cadeias do polímero luminescente. Como cada uma destas interações é responsável por arranjos diferentes das cadeias poliméricas, a conformação das cadeias do PTAA deve ser também diferente e, portanto, a estrutura eletrônica do polímero também deve mudar.

Quando a mudança na energia de excitação foi efetuada, não esperava-se nenhuma modificação importante no comportamento fotofísico das amostras. Na Figura 35, além do pico de emissão em 580 nm, agora visto como um ombro do processo principal aparece novos processos centrados em 595 nm e, possivelmente, um terceiro processo em 614 nm. Estes dados estão sumarizados na Tabela 4. A Tabela 4 apresenta os  $\lambda_{\text{máx}}$  dos espectros de absorção e emissão e os deslocamentos de Stokes para os filmes das blendas de AC/PTAA e PVA/PTAA excitados com a o laser de íon Ar<sup>+</sup>, 458 nm, e o laser de He/Cd, 442 nm.

Tabela 4: Comprimento de onda máximo dos espectros de absorção e de PL e Deslocamentos de Stokes para as blendas de PTAA com AC ou PVA.

Amostras	$\lambda_{\text{máx-abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx-PL}}$ (nm)	Deslocamento de Stokes (meV)
AC/PTAA 458 nm – 2707 meV	408	542	451
AC/PTAA 442 nm – 2805 meV	408	614	756
PVA/PTAA 458 nm – 2707 meV	417	580	771
PVA/PTAA 442 nm – 2805 meV	417	614	906

Observou-se que quando irradiamos as amostras tanto da blenda de AC/PTAA, quanto da blenda de PVA/PTAA com energias de excitação diferentes, o deslocamento de Stokes é distinto: 451 meV e 756 meV quando a blenda de AC/PTAA foi excitada com 458 nm e 442 nm, respectivamente, e 771 meV e 906 meV quando a blenda de PVA/PTAA foi excitada com 458 nm e 442 nm, respectivamente. Estas diferenças nos deslocamentos de Stokes resultaram de deslocamentos hipsocrômico nos espectros de PL para energias de excitação maiores.

Desta forma, pode-se concluir que realmente os polímeros possuem cadeias com diferentes comprimentos cuja distribuição afeta sobremaneira o comportamento óptico destas amostras. Em seguida será feito uma discussão dos novos resultados para excitação em 442 nm.

Além do deslocamento dos espectros de PL e de absorção para o azul e para o vermelho de filmes para blendas diluídas e suas respectivas soluções, outro sinal de diferentes graus de agregação em filmes é uma mudança significativa na intensidade de emissão. Embora não seja possível analisar a intensidade de forma rigorosamente quantitativa, a intensidade de emissão dos filmes de PVA/PTAA com concentrações mais altas mostrou-se gradativamente mais baixa do que dos filmes mais diluídos.

A Figura 37 mostra a PL estacionária para a blenda PTAA em PVA com diferentes concentrações de PTAA. O aumento de PTAA promove uma diminuição na intensidade da PL e um aumento na intensidade dos espectros de absorção.

A diminuição na intensidade da PL com uma maior concentração de PTAA nas blendas de PVA/PTAA pode estar relacionada com o aumento de interações intercadeia à medida que se aumenta a concentração de PTAA na blenda. No caso de baixo percentual de PTAA, as interações intracadeia se sobressaem diminuindo assim, a ocorrência de decaimentos não radiativos.

Este resultado é coerente com o fato de que propriedades como a PL de filmes de polímeros conjugados são em grande parte determinadas pela presença de espécies intercadeias presentes emitindo fracamente nos filmes de acordo com as soluções a partir das quais foram preparados.

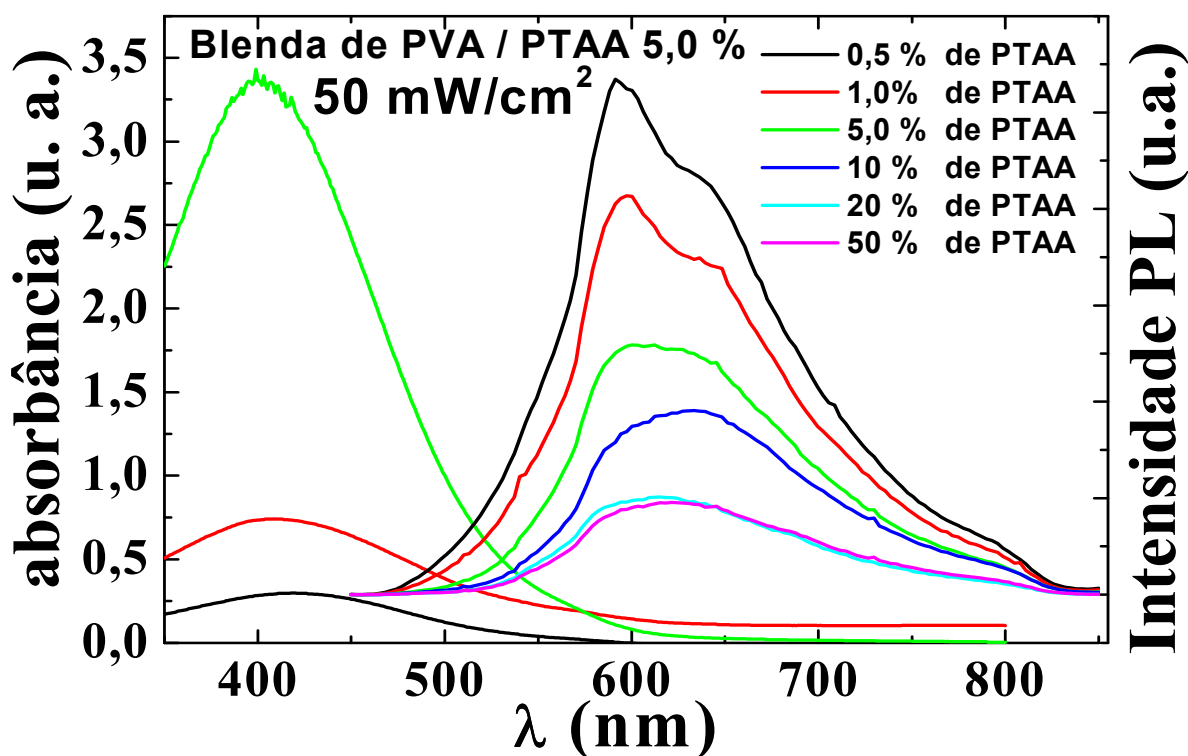


Figura 37: (A) Espectros de absorção e PL para os filmes de blends de PVA/PTAA em cinco concentrações de PTAA. laser 442 nm He/Cd a 50 mW/cm<sup>2</sup>. (—) 0,5 % de PTAA, (—) 1,0 % de PTAA, (—) 5,0 % de PTAA, (—) 10 % de PTAA, (—) 20 % PTAA e (—) 50 % PTAA.

Nas concentrações maiores, como as usadas na preparação de filmes pela técnica *spin-coating*, apresentou-se um deslocamento para o vermelho dos espectros de emissão.

Além dos espectros de PL, altera-se a conformação dos filmes pela mudança nas condições de processamento dos mesmos. Esta transformação também afeta outras propriedades fotofísicas de polímeros conjugados. Muitos grupos têm defendido a existência (ou falta) de espécies intercadeias em filmes de polímeros conjugados através da comparação da dinâmica da emissão da PL e da

absorção no estado excitado. Foi realizada uma série de experimentos em picosegundo sobre os filmes de PTAA e de suas blendas com PVA ou AC. Encontraram-se diferenças marcantes na dinâmica espectral em função da conformação do filme, cujas propriedades são mostradas no capítulo 5.

## 5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Em resumo, foi realizado um estudo das propriedades ópticas das blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA. O aumento ou o decréscimo da PL em blendas poliméricas mostrou-se dependente das diferentes interações entre o polímero luminescente e o polímero hospedeiro. Neste trabalho, observou-se que há diferentes tipos de interações entre o PTAA e o AC ou PVA resultando em diminuição e aumento da intensidade da luminescência, respectivamente, e em materiais com configurações eletrônicas distintas. Observou-se também que as energias de excitações podem estar relacionadas com a configuração eletrônica, uma vez que quando excitamos as amostras das blendas com energias diferentes, obtemos deslocamentos de Stokes com magnitudes diversas, ou seja, quando se utilizou energia de excitação maior, 442 nm, para excitar as blendas, obteve-se deslocamentos de Stokes também maiores. A quantidade de PTAA na blenda está diretamente ligada à intensidade da PL, visto que blendas com concentração maiores de PTAA podem apresentar uma quantidade maior de interações intercadeia e, portanto, induzir a uma quantidade maior de decaimentos não radiativos.

## CAPÍTULO 6

*Neste capítulo apresentam-se os resultados de fotoluminescência resolvida no tempo para os filmes de poli(3-ácido-tiofenoacético) (PTAA) e suas blendas com poli(vinilalcool) (PVA) ou acetato de celulose (AC). Foi estudada a dinâmica de portadores em uma série de amostras, incluindo diferentes concentrações e tratamentos de irradiação com luz, e analisada a correlação entre os parâmetros das amostras e o decaimento da fotoluminescência.*

### 6.1 MOTIVAÇÃO

O objetivo central deste trabalho de doutorado, já abordado nos capítulos anteriores, é o aumento da fotoluminescência de filmes de PTAA puros e na forma de blendas com PVA ou AC quando irradiados com laser. No entanto, para uma melhor compreensão da origem do aumento e/ou supressão da eficiência óptica nestes materiais decidiu-se investigar detalhadamente a recombinação radiativa das amostras em estudo, um ponto fundamental para qualquer aplicação futura deste polímero. A fim de investigar a dinâmica dos processos de emissão radiativos e não-radiativos em filmes de PTAA, a referida análise contou com uma série de medidas de fotoluminescência resolvida no tempo, incluindo as seguintes amostras:

- 1) Filme de PTAA puro preparado a partir de soluções de PTAA dissolvido em DMF e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

- 2) Blendas de PTAA dissolvido em matrizes de PVA ou AC objetivando aumentar a separação entre segmentos conjugados e, portanto, diminuir as interações intercadeias.
- 3) Soluções de PTAA dissolvidas em quatro solventes diferentes: dimetilformamida, hidróxido de amônia, etileno glicol e etanol.



## 6.2 INTRODUÇÃO

De maneira geral, a luminescência é o decaimento radioativo de portadores excitados. Quando a excitação ocorre por um feixe de luz, chamamos o processo de fotoluminescência. O uso de lasers pulsados e detectores de resposta rápida permitem analisar a dinâmica envolvida nestes processos. Apesar de muitos estudos de fotoluminescência resolvida no tempo já terem sido desenvolvidos em diversos polímeros<sup>67</sup>, os mecanismos fundamentais, propriedades e processos que ocorrem nestes materiais são bastante complexos e ainda não foram totalmente compreendidos.

As medidas de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT) são realizadas geralmente com lasers pulsados com pulso de até dezenas de femtosegundos ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ), mas tipicamente de alguns picosegundos ( $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ )<sup>67</sup>. Esta técnica é um método poderoso para a investigação da dinâmica dos portadores fotoexcitados dando informações sobre seu tempo de vida, migração e processos de decaimento.

Freqüentemente, antes de recombinarem-se, os portadores excitados em filmes poliméricos formam um estado ligado, conhecido como éxciton. No modelo mais simples de equação de taxas para a recombinação dos éxcitons, seu tempo de vida é representado por um tempo efetivo  $\tau_{ef}$ , definido pela relação:

$$\frac{1}{\tau_{ef}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$$

sendo que  $1/\tau_r$  representa a probabilidade de uma recombinação radiativa e  $1/\tau_{nr}$ , a probabilidade de uma recombinação não-radiativa. Neste modelo simples, a intensidade da luminescência é representada por uma função monoexponencial dada por:

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

Entretanto, nem sempre o decaimento pode ser explicado por uma simples equação monoexponencial, necessitando-se de modelos mais complexos para descrever o decaimento. De maneira qualitativa, a interpretação dominante sobre a dinâmica dos portadores em polímeros conjugados evidencia que, sob excitação, os éxcitons formados rapidamente difundem para sítios de captura que suprimem a luminescência. Esse processo resulta em um decaimento inicial rápido, seguido por outro de recombinação mais lento, quando os portadores são liberados dos centros de captura<sup>68</sup>.

Lemmer et al.<sup>69</sup> interpretaram o comportamento da luminescência de poli(p-fenilenovinileno) baseados na relação entre processos de recombinação radiativos e não-radiativos. O decaimento rápido, não observado no oligômero, atribui-se à recombinação não-radiativa. Para o oligômero, no qual a recombinação é predominantemente radiativa, o decaimento monoexponencial revelou tempo de vida da luminescência de aproximadamente 1,3 ns. Estes autores concluíram que o componente lento na luminescência do polímero, o qual revela uma constante de tempo na mesma faixa (1,1 a 1,4 ns) reflete a recombinação-radiativa.

Outro ponto muito investigado é a migração do éxciton criado pela excitação óptica, incluindo processos intramoleculares e/ou intermoleculares. Os principais parâmetros que definem a migração são a distância entre as espécies, o

intervalo de energia entre os diferentes estados envolvidos e a mobilidade do éxciton. A migração tende a ocorrer para segmentos com energia de *gap* menores; e se as cadeias poliméricas estão bem próximas, como em um filme no estado sólido, o éxciton pode, inclusive, ser transferido para uma cadeia vizinha, resultando nas chamadas interações intercadeias. Observou-se que a migração de éxcitons é mais eficiente em filmes puros de polímeros conjugados comparado com blendas e soluções do mesmo polímero. Como o processo de migração tem uma relação direta com o deslocamento do pico de emissão da PL com o tempo, investigando-se filmes de blendas de MEH-PPV com polipropileno (PP) e filmes de MEH-PPV puros, observou-se que enquanto o primeiro não apresentava um deslocamento significativo, o segundo mostrava um *redshift* do pico de PL com o tempo. Estes resultados foram atribuídos a uma migração de éxcitons para regiões de menor *gap*, via, primariamente, transferências intercadeia em filmes puros, pouco prováveis em blendas<sup>71</sup>.

Vários resultados indicam que a eficiência de luminescência é aumentada quando passamos de filmes de polímeros puros para blendas ou soluções. Todavia algumas medidas de decaimento mostram que os tempos de vida nestes materiais não são muito diferentes. O isolamento de cadeias poliméricas conjugadas em matrizes inertes ou polímeros confeccionados com grande separação entre as cadeias ativas eletronicamente diminui as interações intercadeia e possibilita a observação de algumas propriedades ópticas intracadeia, melhorando a eficiência óptica. Uma possível explicação para os resultados observados em blendas e soluções de polímeros conjugados seria uma redução de armadilhas (*traps*) de fotoexcitação que levam a um aumento no decaimento não radiativo<sup>70-83</sup>.

Chang et al.<sup>84</sup> usaram a PLRT para examinar o isolamento de cadeias poliméricas conjugadas de poli(difenileno vinileno) (PDV) preparando blendas com

óxido de polietileno (PEO), resultando no afastamento das cadeias de PDV. Neste caso em particular observou-se um aumento na eficiência de PL e EL. Os autores também examinaram o efeito da composição do PDV com diferentes frações em peso de PEO. Adicionando-se 20 % de PEO, foi observada uma forte redução no processo de decaimento rápido da PL quando comparado àquele observado no filme puro. Conforme a investigação dos autores estes últimos resultados juntamente com o aumento da PL observado para blendas em comparação com filmes de polímeros puros justifica-se por, uma redução de armadilhas (*traps*) de fotoexcitação aumentando o decaimento radiativo.

Neste capítulo apresenta-se o estudo da dinâmica de portadores utilizando um sistema de fotoluminescência resolvido no tempo. Inicialmente investigou-se detalhadamente o decaimento da PL de algumas amostras, discutindo-se os modelos teóricos para descrever os resultados obtidos e o que se pode extrair de informação destes dados. Posteriormente, a análise de um conjunto de diferentes amostras, correlacionando alguns parâmetros dos filmes com a dinâmica de PL observada será realizada.

## 6.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 6.2.1 Fotoluminescência resolvida no tempo

Uma das técnicas experimentais que permitem analisar a evolução temporal dos portadores criados em um polímero é a fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT). Um pré-requisito fundamental para esta técnica é a geração de um sinal repetitivo do decaimento da fotoluminescência (PL), algo que pode ser obtido através de uma fonte de excitação óptica pulsada. A utilização de lasers pulsados é a principal fonte de excitação óptica utilizada nesta técnica. Em geral esses lasers operam com frequências de pulsos que vão de alguns Hz até MHz e produzem pulsos de largura temporal até dezenas de femtosegundos. . Outro ponto crítico da técnica são os detectores que, em geral, limitam a resolução do sistema. Existem vários detectores rápidos, que também podem chegar até a escala de femtosegundos. Um dos mais utilizados atualmente é do tipo “*streak-camera*”. As medidas relatadas nesta tese foram realizadas no Grupo de Propriedades Ópticas do Departamento de Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da UNICAMP, em um sistema descrito a seguir.

As amostras foram iluminadas por um feixe de laser pulsado de Titânio-Safira (Spectra Physics – Modelo Tsunami), bombeado por um laser de Argônio contínuo (CW) de alta potência (~12 W) (Spectra Physics - Modelo 2080). O laser de Ti:Sa foi ajustado para emissão de luz com comprimento de onda de 780 nm (1,589 eV). Antes de incidir na amostra, o laser de Ti:Sa foi dobrado, ou seja, teve o seu comprimento de onda dividido por 2 (energia multiplicada por 2) usando um cristal não-linear de iodato de lítio (LiIO<sub>3</sub>) obtendo um feixe na região ultra-

violeta/azul com comprimento de onda de 390 nm (3,180 eV) com potência média de ~1 mW. O pulso de laser tem uma largura temporal de aproximadamente 3 ps e frequência de 82 MHz. Esta frequência corresponde a um período entre dois pulsos consecutivos de aproximadamente 12 ns, o que define a janela temporal máxima para as medidas de PLRT.

A luminescência emitida pelos polímeros e blendas excitados foi coletada por um conjunto de lentes de quartzo e focada em um monocromador de 25 cm de comprimento com uma grade de 100 linhas/mm, no qual é acoplada uma *streak camera* com fotocátodo tipo S-20 com resolução temporal de ~30 ps. As Figura 38 e Figura 39 mostram uma foto ilustrativa da instalação do sistema de medidas de fotoluminescência resolvida no tempo utilizado e um esquema da montagem experimental, respectivamente.

Um espelho semirefletor é colocado no trajeto do feixe do laser incidente para dividir o feixe de modo que parte dele é usado para excitar a amostra, e outra desviada para um auto-correlador, um equipamento que permite visualizar a estabilidade do pulso do laser. A sincronização entre a *streak-camera* e o laser pulsado é feita utilizando um sinal eletrônico (“*trigger*”) do laser que passa antes por uma unidade de atraso, com a qual podemos controlar o início da janela temporal de aquisição da *streak camera* em relação ao instante do pulso do laser. O sinal da *streak camera* é enviado para um micro-computador, que também controla o sistema através de um programa denominado HPD-TA 7.1.0, também utilizado para tratar os dados obtidos com este sistema de medidas.

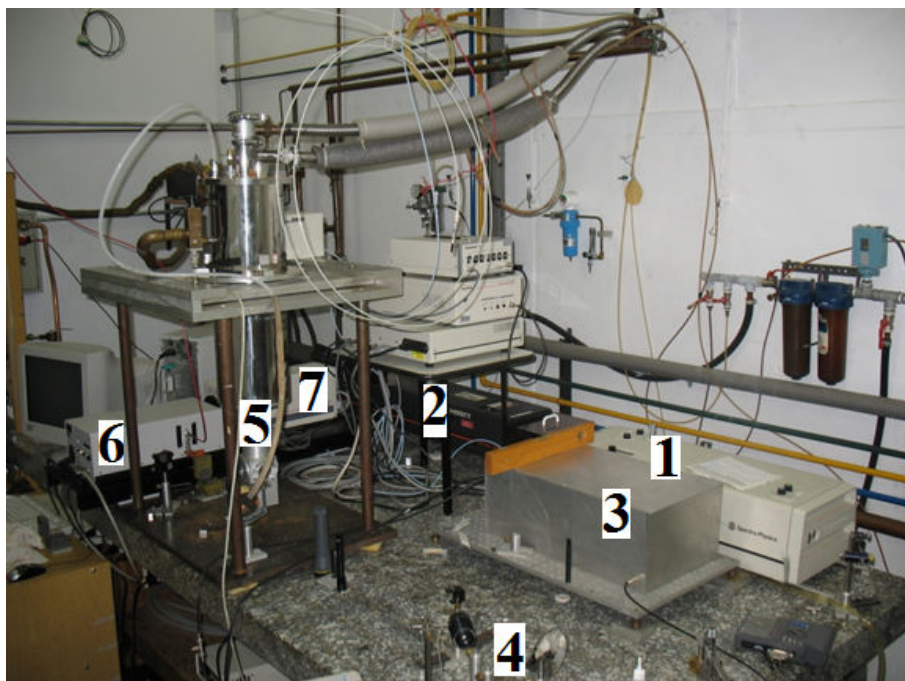


Figura 38: Foto ilustrativa da instalação do aparato de fotoluminescência resolvida no tempo utilizado: (1) Laser de Ti/Sa; (2) Laser de bombeio de argônio; (3) Autocorrelador; (4) Cristal de  $\text{LiIO}_3$ ; (5) Criostato; (6) Monocromador; (7) Streak-camera.

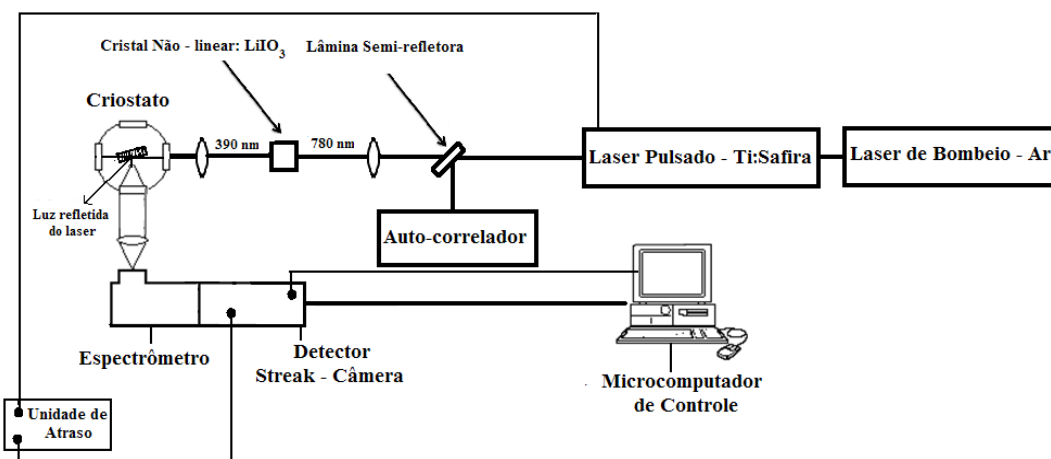


Figura 39: Esquema da montagem experimental para obtenção de espectros de fotoluminescência resolvida no tempo.

A Figura 40 apresenta a imagem obtida com a *streak-camera* em uma medida de PLRT para uma amostra de PVA/PTAA 10 %. O eixo horizontal corresponde ao comprimento de onda da luz detectada e o eixo vertical, ao tempo. A intensidade da emissão é representada em uma escala de cores variando de preto ao vermelho. A aquisição é feita com a grade de difração parada, integrando simultaneamente o sinal para todo o intervalo de comprimentos de onda e a janela temporal selecionados. Na configuração utilizada nessas medidas, o intervalo de comprimento de ondas de uma medida foi de  $\sim 146$  nm. De modo que, como a maioria das bandas de emissão dos polímeros é mais larga do que este intervalo, foi necessário fazer algumas integrações com a grade fixa em diferentes posições e montar a imagem final do intervalo de ondas total unindo as diversas imagens obtidas centradas em diferentes comprimentos de onda. Assim a imagem da Figura 40 foi montada unindo três imagens centradas em 485, 585 e 695 nm, com intervalos de 430 – 576 nm, 530 – 676 nm e 640 – 786 nm e tempo de 5 ns.

Com base nos dados de uma imagem da *streak-camera*, podemos fazer dois tipos de gráficos. O primeiro representa a variação da intensidade de PL integrada em um dado intervalo de comprimentos de onda em função do tempo. Este tipo de gráfico é geralmente denominado de transiente ou decaimento da PL. Um exemplo apresentado no lado direito da Figura 40, foi obtido integrando o sinal da *streak-camera* para um intervalo de 10 nm representado na imagem da *streak-camera* pelo retângulo vertical em vermelho. O segundo tipo de gráfico mostra a dependência com o comprimento de onda da intensidade de PL integrada em um dado intervalo de tempo. Este gráfico representa um espectro de PL para um dado tempo de atraso em relação ao pulso do laser. Um exemplo também está apresentado na parte inferior da Figura 40 para um intervalo 200 ps representado na imagem como um retângulo horizontal.



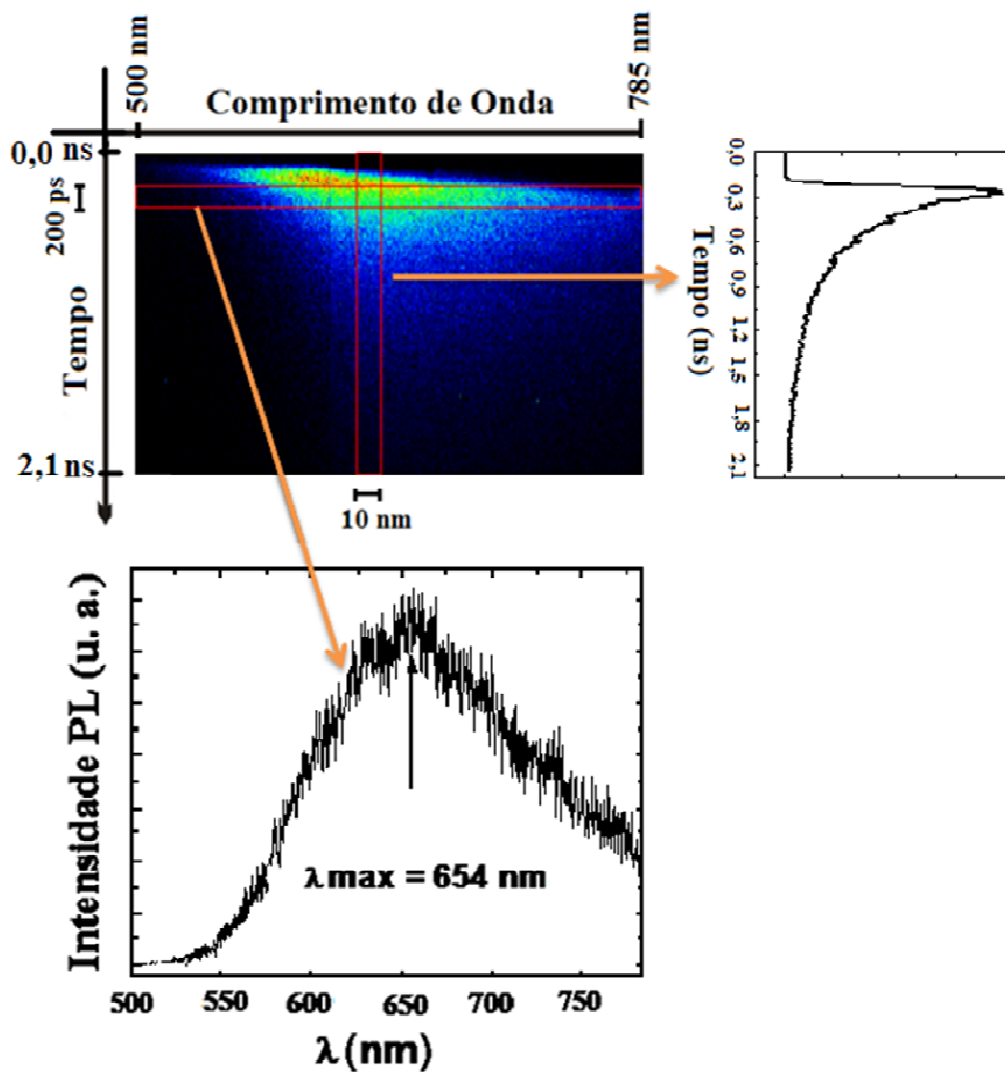


Figura 40: Imagem do decaimento da PL para uma amostra de PVA/PTAA 10 %, mostrando um transiente de PL integrado em um intervalo de 10 nm (630 a 640 nm) e um espectro de PL integrado em um intervalo de tempo de 200 ps, obtidos a partir dos dados da imagem.

### 6.2.3 Modelo Dinâmico-temporal

O modelo mais simples para analisar os decaimentos de PLRT baseia-se em uma equação de taxa da população de éxcitons presentes na amostra. Cada taxa de acréscimo e decréscimo nestas equações relaciona-se com um processo de, respectivamente, geração e recombinação de éxcitons. Estas taxas são descritas como o produto da população de éxcitons em um dado instante  $N(t)$  e da probabilidade de um dado processo. A probabilidade de um processo de recombinação em geral é representada como o inverso de um tempo característico. Assim, definimos a probabilidade de uma recombinação radiativa como  $(1/\tau_r)$ , onde  $\tau_r$  denomina-se tempo característico da recombinação radiativa. De maneira similar podemos definir a probabilidade de uma recombinação não-radiativa como  $(1/\tau_{nr})$ , onde  $\tau_{nr}$  é o tempo característico da recombinação não-radiativa. Considerando apenas estes dois processos fundamentais e uma geração de éxcitons  $G$ , a equação de taxas fica então:

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau_r} - \frac{N}{\tau_{nr}}$$

equação (5.1)

No caso de medidas com excitação após o término do pulso ( $G=0$ ) considerado muito menor que os tempos característicos dos processos na amostra, temos:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_{ef}}$$

equação (5.2)

onde  $1/\tau_{ef}=1/\tau_r+1/\tau_{nr}$ , representa o tempo de vida efetivo do éxciton. A solução desta equação diferencial é dada por:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau_{ef}} \quad \text{equação (5.3)}$$

Onde  $N_0$  representa a população inicial de éxcitons gerada pelo pulso do laser. A intensidade de PL é, na verdade, proporcional a densidade de portadores e a taxa de recombinação radiativa  $1/\tau_r$  de modo que é dada por:

$$I_{PL} = \frac{N_0}{\tau_r} e^{-\frac{t}{\tau_{eff}}} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_{eff}}} \quad \text{equação (5.4)}$$

Analisou-se também, rapidamente, o caso de medidas com excitação contínua (CW), que corresponde à equação estacionária:

$$\frac{dN}{dt} = G - \frac{N}{\tau_{eff}} = 0 \quad \text{equação (5.5)}$$

Com solução da forma:

$$N_{cw} = G \tau_{eff} \quad \text{equação (5.6)}$$

E intensidade de PL dada por:

$$I_{cw} = \frac{G \tau_{eff}}{\tau_r} = \frac{G}{(1 + \tau_r / \tau_{nr})} \quad \text{equação (5.7)}$$

Na seqüência apresentam-se os resultados das medidas de PLRT para os filmes de PTAA, incluindo curvas de decaimento e espectros de PL integrados para intervalos de tempo curtos obtidos das imagens de *streak-camera* como demonstrados acima. O tratamento dos dados e os ajustes realizaram-se através da utilização do programa *Origin*.

### 6.2.3 Amostras

Neste trabalho, foram realizadas medidas de PLRT em diferentes amostras de PTAA e de blendas de PTAA com PVA ou AC. A Tabela 5 e a Tabela 6 ilustram as diferentes amostras estudadas.

Tabela 5: Amostras de PTAA e das blendas de filmes PTAA com PVA ou AC preparadas por *casting*.

<b>Amostras</b>	<b>Massa PTAA (g)</b>	<b>Massa PTAA (%)</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
PTAA (NH <sub>4</sub> OH)	0,0500	-	6,0
PTAA (DMF)	0,0500	-	6,0
PVA/PTAA	0,0025	0,5	10
PVA/PTAA	0,0050	1,0	15
PVA/PTAA	0,0250	5,0	20
PVA/PTAA	0,0500	10,0	22
PVA/PTAA	0,1000	20,0	36
PVA/PTAA	0,2500	50,0	48
AC/PTAA	0,0025	0,5	13
AC/PTAA	0,0050	1,0	15
AC/PTAA	0,0250	5,0	17
AC/PTAA	0,0500	10,0	22

Tabela 6: Soluções da blenda de PVA/PTAA e de PTAA puro.

<b>Soluções</b>	<b>Massa de PTAA (g)</b>
PTAA (15 ml - NH <sub>4</sub> OH)	0,0500
PTAA (15 ml - DMF)	0,0500
PTAA (15 ml - Etilenoglicol)	0,0500
PTAA (15 ml - etanol)	0,0500

## 6.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.3.1 Espectros de Fotoluminescência Resolvida no Tempo

A Figura 41 exibe uma série de espectros de PL para um filme *casting* – NH<sub>4</sub>OH de poli(3-ácidotiofenoacético) obtidos em diferentes instantes de tempo após o pulso do laser. A obtenção dos dados foi realizada a partir de uma medida da *streak camera* com integração de 5000 contagens usando fenda de 200 μm e janela temporal de 2 ns. Para as blendas, as medidas foram realizadas nas mesmas condições que para o polímero puro, com a utilização de janela temporal de 5 ns. Os espectros foram obtidos integrando faixas de 20 ps, sendo que na legenda apresenta-se o instante de tempo inicial do intervalo de integração. Assim o espectro nomeado como 0 ps, corresponde à integração do sinal no intervalo entre 0 a 20 ps após o início do pulso e a intensidade da PL aumenta imediatamente após o início do pulso de excitação, alcançando um máximo para tempos da ordem de 100 ps. Em seguida, a intensidade de PL começa a decair.

Os espectros de emissão da Figura 41 são caracteristicamente largos. Observamos também que ao longo do tempo de decaimento, os espectros tendem a se tornar mais largos e assimétricos, e seu pico se desloca para maiores comprimentos de onda (menores energias). Este tipo de deslocamento tem sido bastante investigado e em geral associa-se à migração de éxcitons.

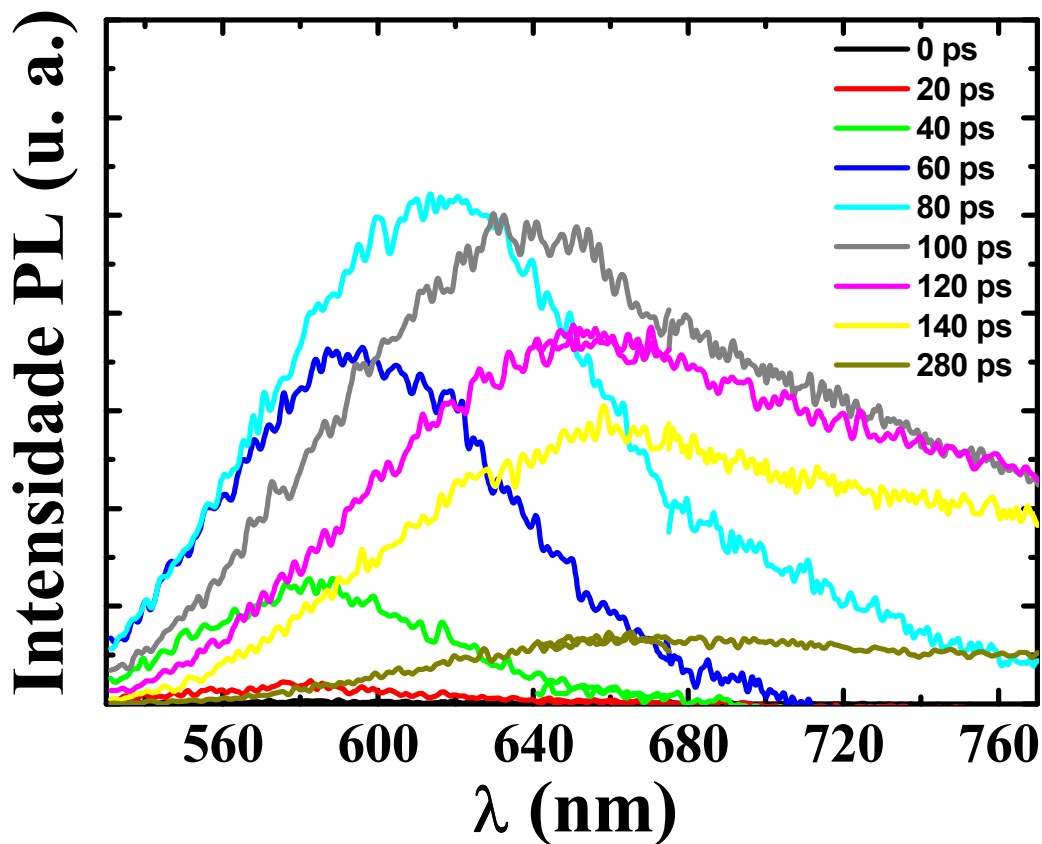


Figura 41: Espectro de PL de um filme *casting*-  $\text{NH}_4\text{OH}$  de PTAA a diferentes tempos após a excitação a temperaturas a 300 K.

Para analisar este ponto, apresenta-se na Figura 42 a energia correspondente ao pico da banda de PL em função do tempo após o pulso de excitação, incluindo os dados extraídos da Figura 41, e os obtidos de outras amostras: filmes *casting* de PTAA preparados a partir de solução de PTAA em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e DMF, além de blendas de PTAA com PVA e AC em duas concentrações diferentes, cujos espectros não são apresentados aqui.

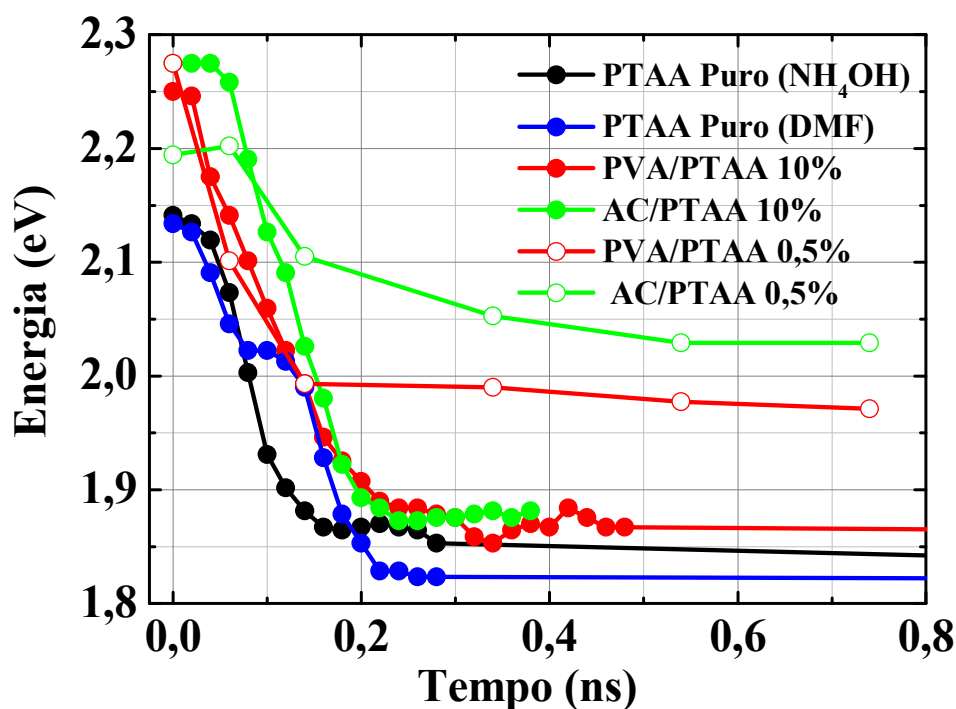


Figura 42: Energia de fótons emitidos para os filmes *casting*: PTAA - NH<sub>4</sub>OH (—●—), PTAA - DMF (—●—), PVA/PTAA 10 % (—●—), AC/PTAA 10 % (—●—), PVA/PTAA 0,5 % (—○—) e AC/PTAA 0,5 % (—○—).

O deslocamento do pico da banda de PL para menores energias (deslocamento para o vermelho) em função do tempo pode ser observado para todas as amostras apresentadas na Figura 42. O deslocamento acontece sempre em um intervalo de tempo da ordem de 200 ps, e o pico da PL tende a se estabilizar após este período. No entanto, o valor deste deslocamento foi de ~400 meV para as blendas com 10% de PTAA e cerca de ~300 meV para os filmes puros. No entanto, o valor deste deslocamento é menor (~200 meV) para as blendas com 0,5% de PTAA, aproximadamente; independente da blenda incluir AC ou PVA em sua composição. Discutir-se-á o significado destes resultados no final do capítulo junto com a análise dos demais resultados apresentados a seguir.



O par ligado de um elétron e um buraco, ou éxciton pode mover-se através do material<sup>85</sup>. O deslocamento para o vermelho na escala de tempo estudada atribui-se à migração de éxciton para sítios de energia mais baixa dentro da densidade de estados<sup>84</sup>. Usualmente espera-se que migração de éxciton eficiente ocorra em cadeias poliméricas isoladas, desde que haja a presença de algum gradiente de energia<sup>71</sup>.

### 6.3.2 Curvas de decaimento da Fotoluminescência

Análise das curvas de decaimento obtidas a partir das medidas de PLRT nas amostras estudadas. Nas Figura 43 e Figura 44 apresentam-se uma série de transientes de PL dos filmes *casting* de PTAA em NH<sub>4</sub>OH e DMF e suas blendas com AC e PVA, através da integração da emissão resolvida no tempo em diferentes intervalos de comprimento de onda.

Imediatamente após o pulso, o sinal de PL sobe rapidamente, alcançando seu máximo após ~50-100 ps, o tempo de subida do sinal apresenta uma certa correlação com o efeito de migração discutido no item anterior, mas sua análise não é tão confiável pois seus valores se aproximam da resolução temporal do sistema. Observou-se que no caso do filme de PTAA puro em DMF, o tempo de subida parece relativamente mais longo, o que provavelmente se deve a uma pequena instabilidade do pulso do laser, que não compromete, no entanto, a análise do decaimento da PL a partir destes dados. Depois de atingir seu máximo, o sinal de PL começa a diminuir, correspondendo ao que chamamos de decaimento. Com a utilização de uma escala logarítmica para o eixo vertical representando a intensidade de PL, de modo que se o modelo simples monoexponencial discutido

em 5.2.3 for válido, o decaimento assumiria a forma de uma reta nestes gráficos. Na verdade, observou-se que alguns decaimentos são bem descritos por uma reta, como é o caso da blenda PVA/PTAA 10%, especialmente em maiores comprimentos de onda (Figura 44 b), mas a maioria apresenta um comportamento mais complexo, de modo que o modelo simples monoexponencial não é adequado para todos os dados. Vale ressaltar que a determinação do instante  $t = 0$  é uma mera convenção, pois a *streak-camera* fornece apenas o intervalo de tempo entre os pontos medidos. Para simplificar a apresentação dos resultados, considerou-se o tempo  $t=0$  como o instante em que um pulso do laser atingiu a amostra. Assim, o tempo negativo da Figura 43 e Figura 44 corresponde ao período imediatamente antes de um pulso. Mas, uma vez que o laser é periódico, pode-se interpretar o tempo negativo, como um tempo longo após o pulso anterior. De modo que o instante imediatamente antes de  $t = 0$  corresponde a um tempo  $t' = 12$  ns (período do laser). O sinal de PL neste tempo negativo representa, basicamente, o sinal de fundo (*background*) do sistema, considerando que para tempos de 12 ns após um pulso do laser, o sinal de PL em nossos filmes geralmente já chegou a um valor desprezível. Assim, no final de um decaimento, a inclinação da curva de PLRT sofre uma mudança e a intensidade tende a este valor constante de *background*. Esta mudança de inclinação não representa, no entanto, uma evidência de que o decaimento não seja monoexponencial.

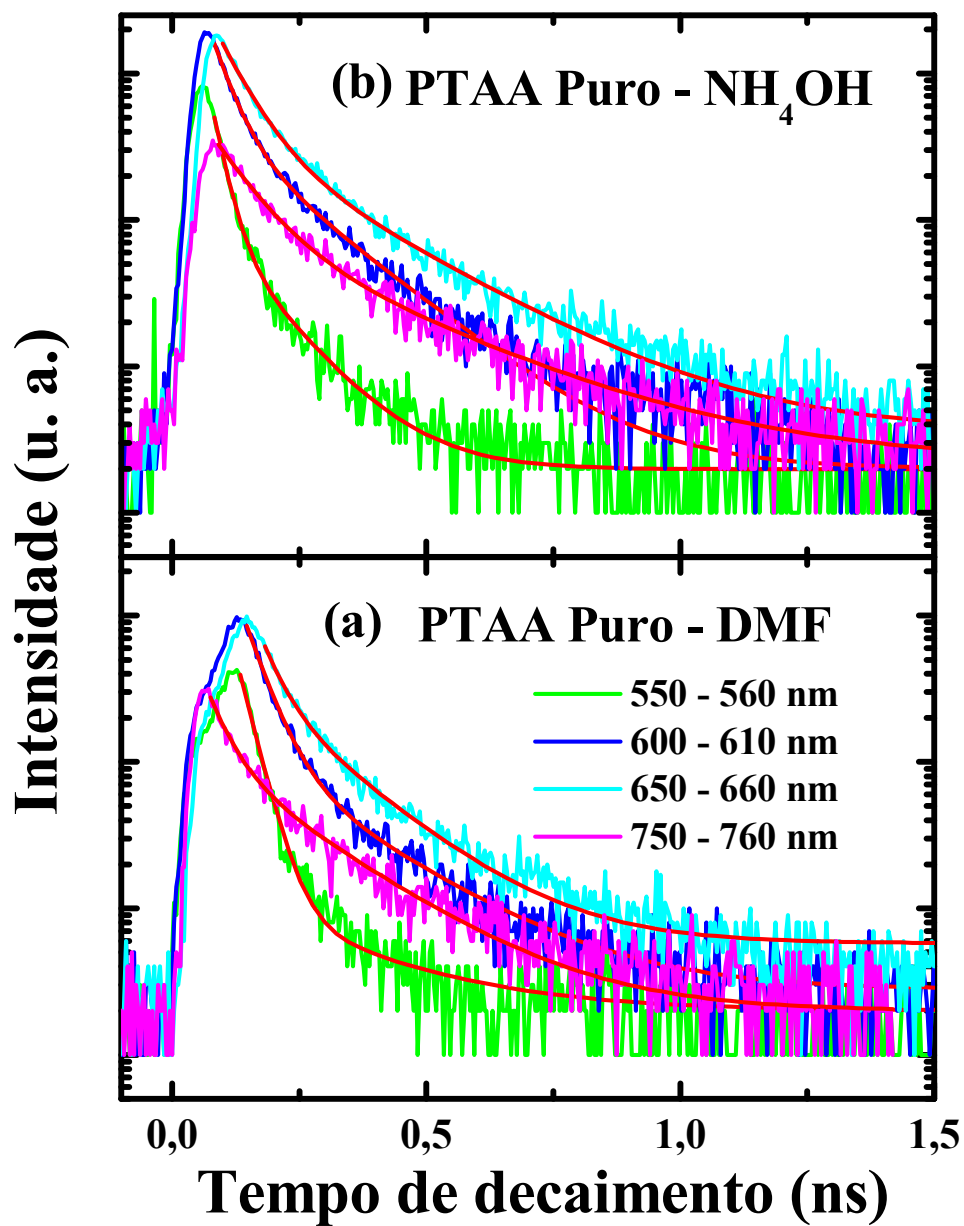


Figura 43: Transientes de PL resolvida no tempo de um filme de PTAA puro – DMF (a) e PTAA puro – NH<sub>4</sub>OH (b) a 300 K excitado a 390 nm. Em intervalos de comprimentos de onda de: 550 a 560 (—), 600 a 610 (—), 650 a 660 (—), 750 a 760 (—).

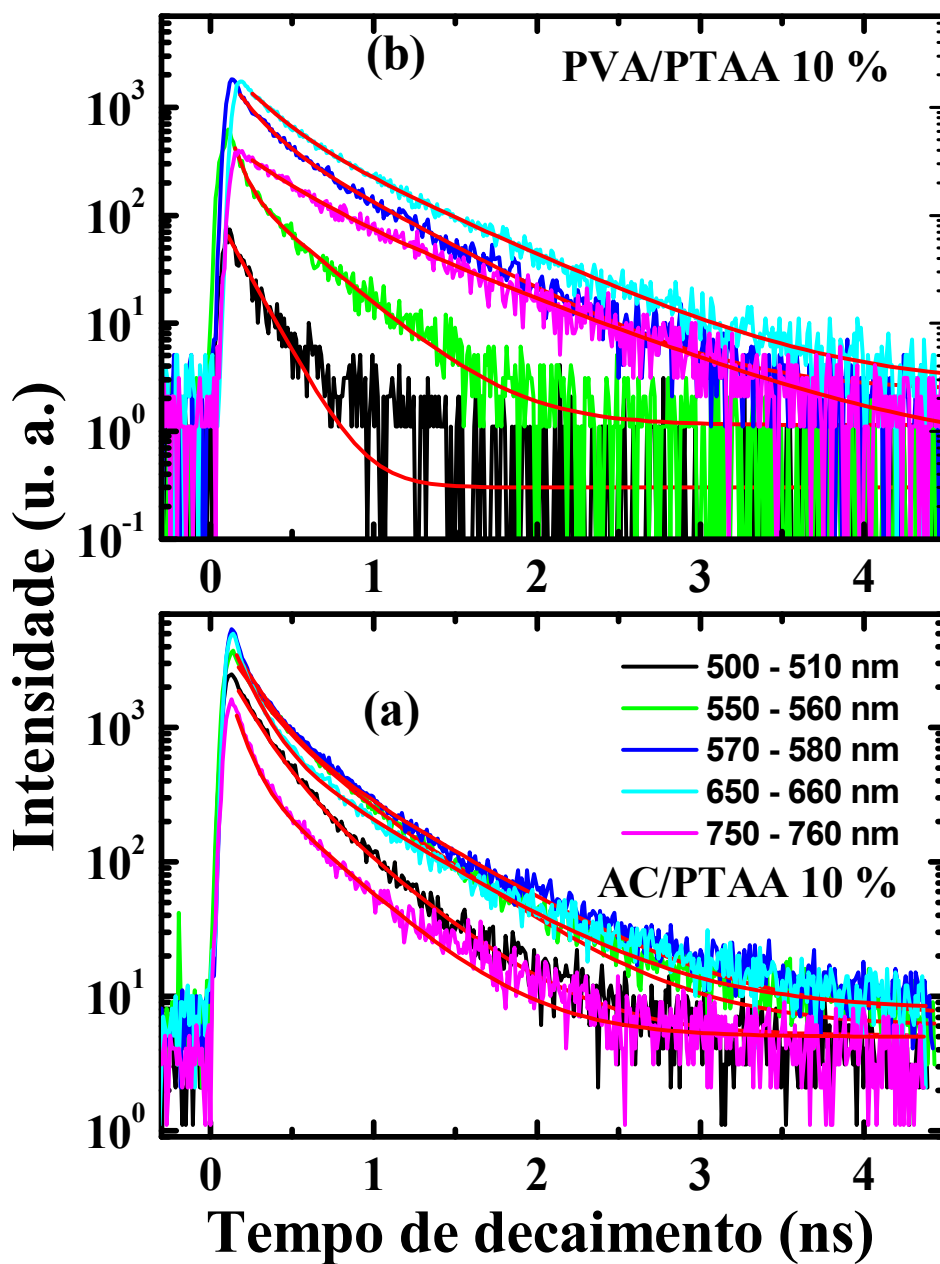


Figura 44: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de AC/PTAA 10 % (a) e PVA/PTAA 10 % (b) a 300 K excitado a 390 nm. Em intervalos de comprimentos de onda de: 500 a 510 (—), 550 a 560 (—), 570 a 580 (—), 650 a 660 (—), 750 a 760 (—).

De maneira geral, os decaimentos dos filmes de PTAA puros (Figura 43) apresentam-se mais rápido do que para as blendas (Figura 44), o que fica evidente pelas escalas temporais distintas das duas Figura 43 e Figura 44. Outro ponto interessante é o fato do decaimento de uma dada amostra depender do comprimento de onda de emissão. De modo geral, o decaimento parece se tornar mais lento para maiores comprimentos de onda, nitidamente, por exemplo, para a blenda de PVA/PTAA, sendo que o transiente para o intervalo de comprimento de onda de 500 a 510 nm foi ajustado por uma monoexponencial com constante de tempo de 158 ps. Por outro lado, para a blenda AC/PTAA, o decaimento quase não se altera para os diferentes intervalos de comprimentos de onda apresentados na Figura 44.

Conforme mencionou-se acima, o modelo simples monoexponencial não é suficiente para descrever adequadamente todos os decaimentos de PL de nossos filmes, indicando que a equação de taxa do sistema deve incluir outros termos que não são do tipo  $-N/\tau$  e resultam em uma função modificada para a densidade de éxcitons  $N(t)$ . Este tipo de comportamento é freqüentemente observado em filmes de polímeros e existem alguns modelos propostos para explicar a forma e origem deste comportamento, incluindo efeitos como a restrição da dinâmica dos éxcitons em um meio quase unidimensional e a migração de éxcitons entre cadeias<sup>27, 68, 77, 81, 86-89</sup>. Para descrever este tipo de decaimento, comumente utiliza-se uma função na forma de uma soma de duas exponenciais, do tipo:

$$I_{PL} = I_{back} + I_R e^{-t/\tau_R} + I_L e^{-t/\tau_L} \quad \text{equação (5.8)}$$

com dois tempos característicos,  $\tau_R$  e  $\tau_L$ , que representam, respectivamente, a componente mais rápida e a componente mais lenta observada no decaimento de

PL. As constantes  $I_{back}$ ,  $I_R$  e  $I_L$ , correspondem, respectivamente, às intensidades de *background*, e das componentes rápida e lenta do decaimento. Os tempos de decaimento obtidos usando a equação 5.8 para os diferentes filmes de PTAA puro e blendas estão apresentados na Figura 45, em função do comprimento de onda de emissão. Convém ressaltar que alguns decaimentos apresentam duas componentes bem distintas, rápida e lenta, mas que em alguns casos, uma delas se torna desprezível de tal forma que a incerteza na determinação dos dois tempos característicos usados para descrever a dinâmica do sistema se torna relativamente grande. Assim, a componente mais lenta no filme da blenda PVA/PTAA quase não é observada no transiente da emissão em 550 nm (Figura 44 b), e torna-se mais notável à medida que aumenta o comprimento de onda, de modo que a emissão em 750 nm é basicamente dominada pela componente lenta e a componente curta torna-se pouco notável. No entanto, foi mantido o procedimento de ajuste com dois tempos característicos para todos os transientes para analisar de maneira geral o comportamento do sistema.

O resultado mais notável da Figura 45 é o decaimento dos filmes de polímeros puros ser significativamente mais rápido do que os filmes de blendas. A constante de tempo rápida dos polímeros puros está na faixa de 20-70 ps, relativamente próxima na resolução do sistema (~30 ps), de modo que o erro na determinação destes valores pode ser significativo. Os tempos característicos obtidos para as blendas são bem maiores, sendo que a componente rápida apresenta valores similares aos tempos lentos do filmes puros (100-300 ps), e a componente lenta para as blendas tem tempos característicos relativamente grandes, entre 300-800 ps. Observou-se também que no caso dos filmes de PTAA puro (DMF) e blenda de AC/PTAA, os tempos característicos não apresentam uma dependência significativa com o comprimento de onda da emissão, em contraste com os filmes de PTAA puro (NH<sub>4</sub>OH) e blenda de PVA/PTAA, para os quais os tempos

característicos, apresentam uma clara dependência com o comprimento de onda. Nestes últimos filmes, constatou-se que ambos os tempos obtidos dos ajustes, rápido e lento, tendem a aumentar para maiores comprimentos de onda.

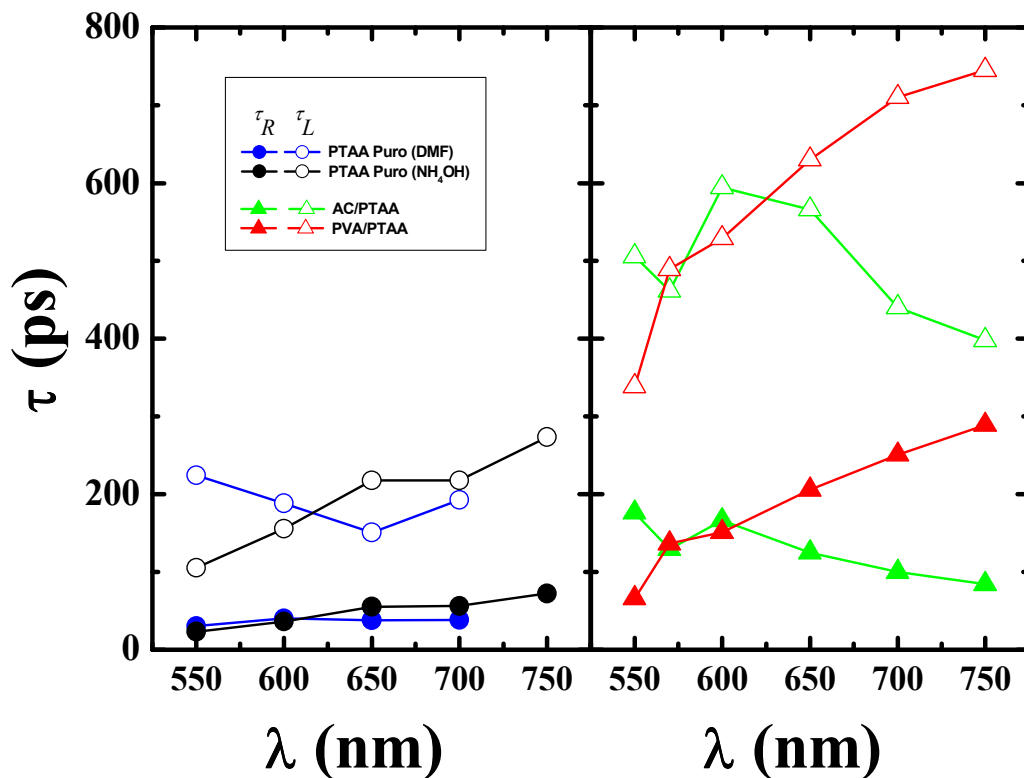


Figura 45: Tempo de decaimento rápido ( $\tau_R$ ) e longo ( $\tau_L$ ) em função do comprimento de onda de emissão. PTAA Puro – DMF:  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), PTAA Puro – NH<sub>4</sub>OH  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), AC/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—), PVA/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—).

Outra informação que se pode obter dos ajustes é a relação de intensidade entre as componentes rápida e lenta, dada pela razão  $I_R/I_L$ , apresentada na Figura 46 em função do comprimento de onda de emissão para as diversas amostras investigadas. Observou-se novamente uma clara correlação apenas para os filmes de PTAA puro ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e para a blenda de PVA/PTAA. Nestas amostras a razão  $I_R/I_L$ , decresce com o comprimento de onda de emissão, indicando que a contribuição do tempo lento aumenta para maiores comprimentos de onda. Ressalta-se que neste caso também o fato do tempo de decaimento curto dos filmes de PTAA puro serem próximos da resolução do sistema, resultam em um erro maior para os dados obtidos para os filmes puros.

Os resultados mostram que para comprimentos de onda menores, têm-se tempos de vida levemente mais rápidos. Já para o caso de comprimentos de onda maiores, os tempos de vida são mais lentos. Os menores segmentos são menos favorecidos pelo mecanismo de migração ocorrendo à emissão imediata de segmentos com uma faixa estreita de distribuição de tamanhos de conjugação. No entanto, a população de segmentos com maior comprimento de conjugação pode emitir ao final de uma via de migração de energia de excitação, aumentando o tempo de vida de decaimento, ou seja, os menores segmentos mostraram-se menos favorecidos pelo mecanismo de migração<sup>90</sup>.

Para todas as amostras, o tempo curto apresentou a maior contribuição, em relação ao tempo longo. A Figura 46 apresenta a razão da contribuição do tempo de decaimento curto,  $\tau_R$ , e do tempo de decaimento longo,  $\tau_L$ ,  $A_R/A_L$ , em função do comprimento de onda de emissão. Verificou-se que para as amostras de PTAA puro ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) e para a blenda de PVA/PTAA, a contribuição do tempo curto decresce com o comprimento de onda de emissão aumentando a contribuição do tempo longo. Portanto, a razão  $A_R/A_L$  também diminui ao longo do espectro de



emissão. No caso da blenda de AC/PTAA a contribuição do tempo curto em maiores comprimentos de onda aumentou em relação à do tempo longo. Os tempos de decaimento dos filmes de PTAA puro foram muito rápidos e estão no limite de detecção do sistema usado. Portanto, pode-se afirmar somente que os tempos são muito curtos.

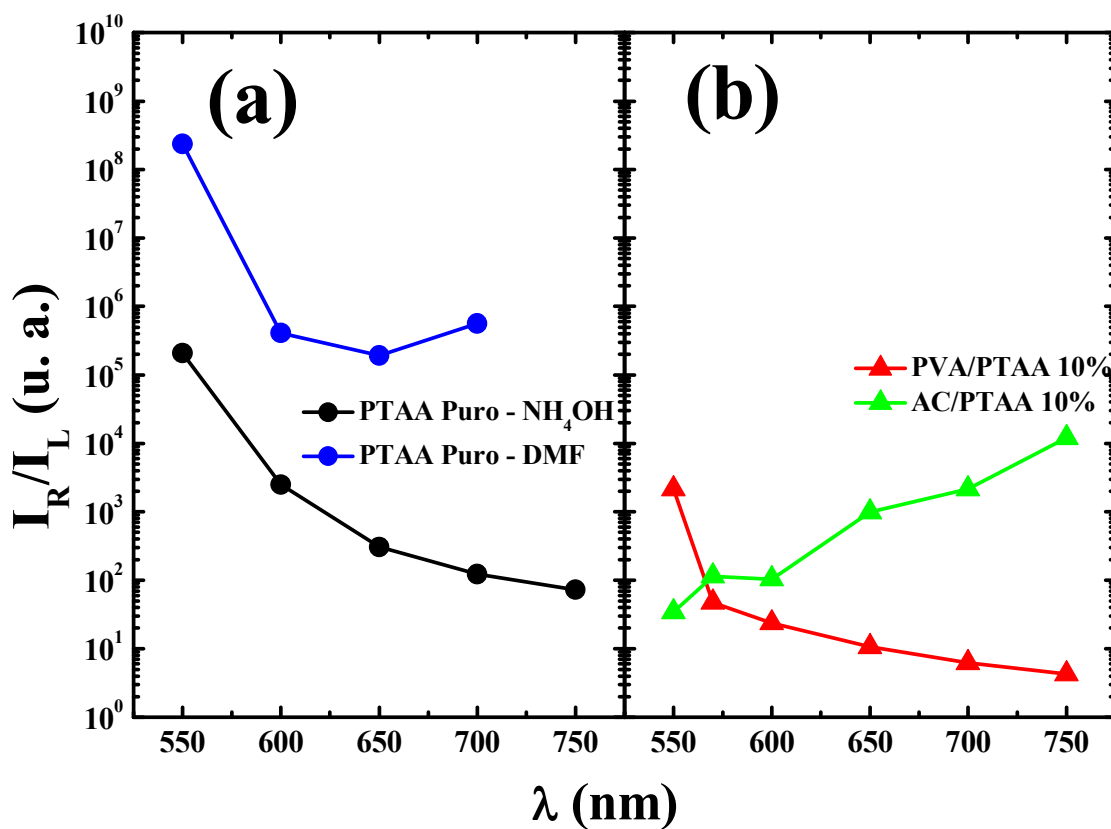


Figura 46: Razão das contribuições dos tempos rápido ( $\tau_1$ ) e longo ( $\tau_2$ ),  $A_R/A_L$ , em função do comprimento de onda de emissão. (a) PTAA Puro -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (—●—), PTAA Puro - DMF (—●—) e (b) PVA/PTAA 10 % (—▲—), AC/PTAA 10 % (—▲—)

A dinâmica de desativação do estado excitado é composta por mecanismos pouco dependentes da temperatura. Dado o exposto supõe-se que a emissão à baixa temperatura refere-se à mesma população de segmentos emissivos à temperatura ambiente governados pela mobilidade de éxcitons, a qual pode ser limitada pela separação dos segmentos emissivos reduzindo a contribuição da migração dos éxcitons.

### **6.3.2 Soluções de Poli(3-ácidotiofenoacético)**

#### **6.3.2.1 Soluções de Poli (3-ácidotiofenoacético) em quatro solventes diferentes**

Medidas de PLRT foram realizadas em soluções do polímero poli(3-ácidotiofenoacético) utilizando-se quatro solventes diferentes: etanol, etileno glicol, dimetilformamida (DMF) e hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Na Figura 47 apresentam-se os espectros de PLRT das diferentes soluções obtidos integrando a emissão para o intervalo de tempo total de um período do laser ( $\sim 12$  ns). Com os resultados, observou-se um efeito solvatocrômico, ou seja, uma variação do comprimento de onda do máximo do pico de emissão com o solvente. Os espectros de PTAA em DMF e  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentaram um deslocamento para o vermelho em comparação com os outros dois solventes.

Há descrições na literatura de que as cadeias dos polímeros tendem a apresentar uma estrutura mais expandida em um bom solvente do que em um solvente pobre. Neste, uma estrutura mais compacta com uma extensão da conjugação menor é geralmente estabelecida. Tal efeito atribui-se à interação

preferencial, intra ou intercadeia, dependendo da interação com o solvente. Nos testes de solubilidade observou-se que o DMF e o  $\text{NH}_4\text{OH}$  são bons solventes para o PTAA, enquanto o etanol e o etileno glicol são solventes relativamente pobres. Acredita-se, portanto, que a dissolução do PTAA em etanol e etileno glicol, impõe um limite ao comprimento de conjugação efetivo do polímero, enquanto que as cadeias do PTAA devem exibir uma estrutura mais conjugada em solução de DMF e  $\text{NH}_4\text{OH}$ , resultando no deslocamento para o vermelho do pico da banda de PL.

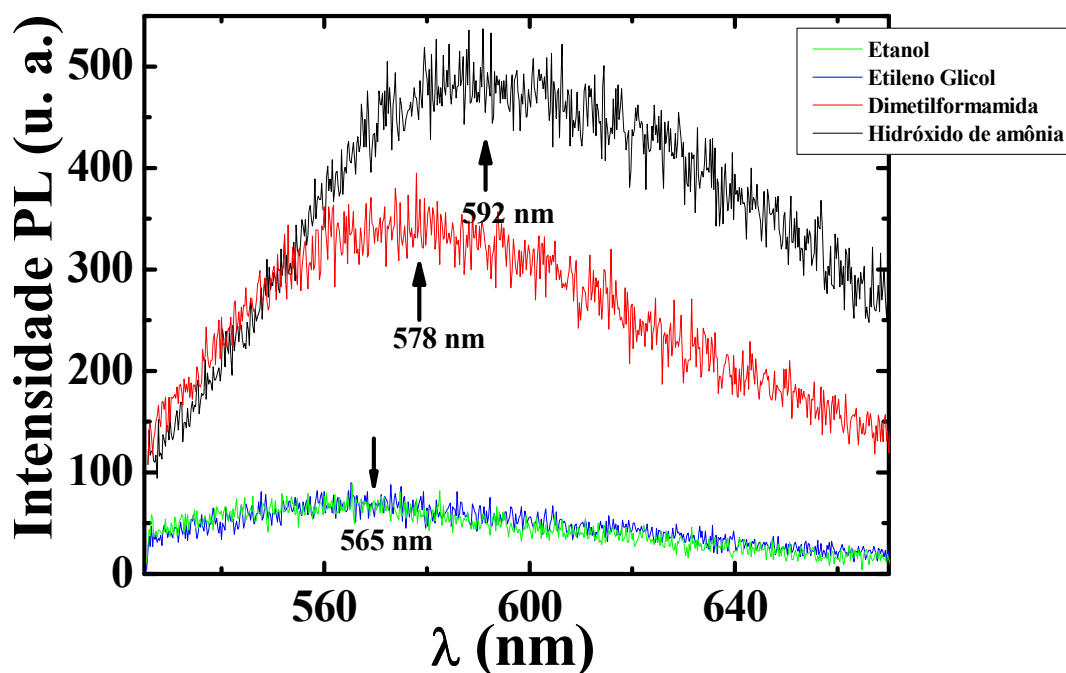


Figura 47: Espectro de PL das soluções de PTAA em etanol, etileno glicol, DMF e hidróxido de amônia.

A Figura 48 apresenta a energia do pico de emissão em função do tempo após o pulso do laser de excitação para o PTAA nas quatro soluções

diferentes. De maneira semelhante, em relação aos filmes analisados anteriormente (Figura 42) a banda de PL apresenta um *redshift* em função do tempo. O tempo em que este deslocamento acontece é similar ao caso dos filmes, mas o valor em energia do deslocamento é relativamente pequeno, sendo da ordem ou menor que o caso do filme das blendas com maior diluição do PTAA. Considerando que o caso do polímero dissolvido em solução representa um limite superior de diluição, se comparado às blendas, o resultado geral é consistente e indica que, quanto maior a separação entre as cadeias dos polímeros, menor o efeito de *redshift* com o tempo. Este resultado aponta que o efeito está relacionado com processos intercadeias, em concordância com sua atribuição à migração de éxcitons.

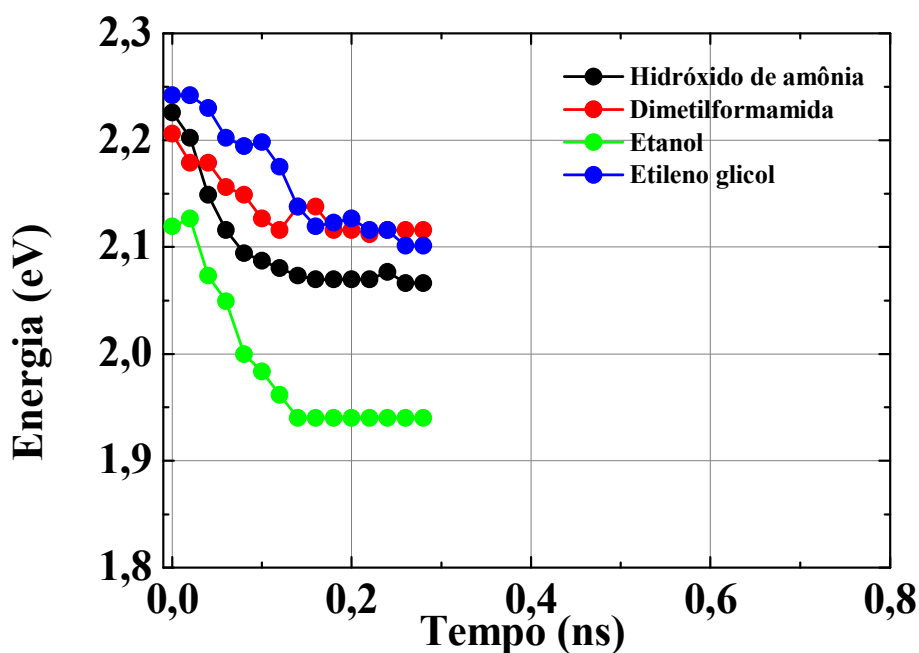


Figura 48: Energia de fótons emitidos para as soluções de PTAA nos solventes: Etilenoglicol (—●—); Etanol (—●—); DMF (—●—) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (—●—) a 300 K.

O tempo de decaimento para as soluções de PTAA nos quatro solventes também foi analisado. A Figura 49 apresenta o tempo de decaimento em função do comprimento de onda de emissão para as diferentes soluções.

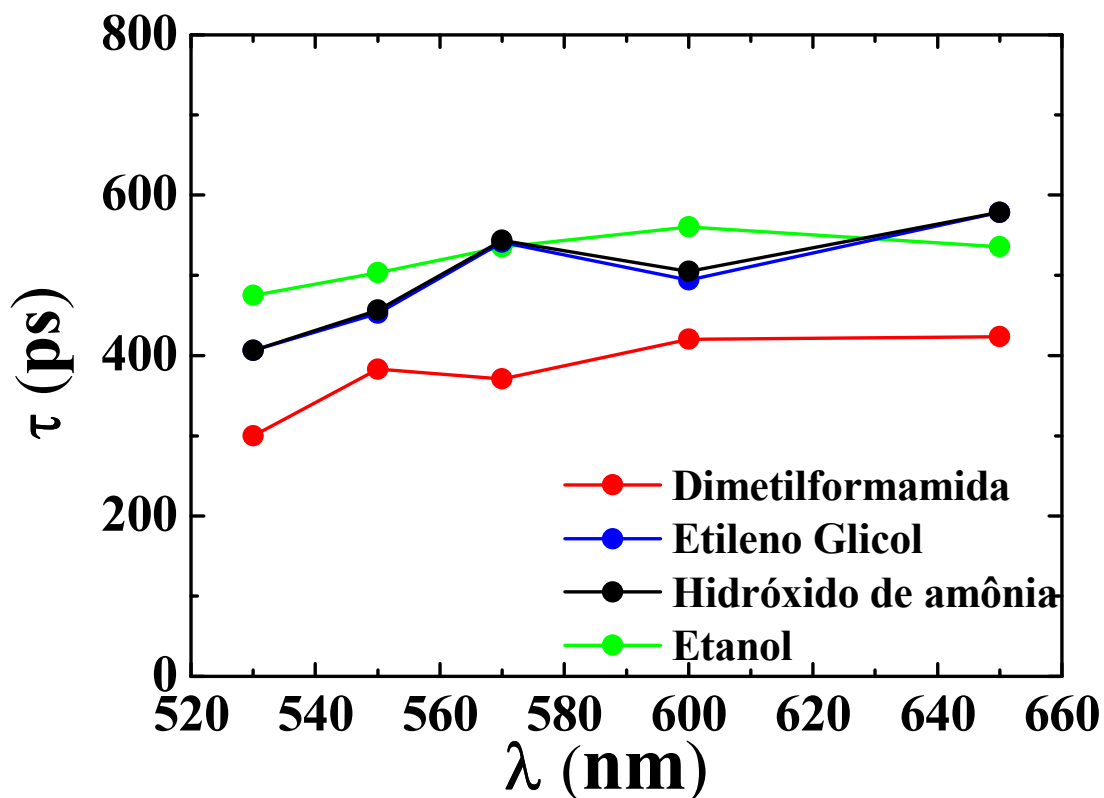


Figura 49: Tempo de decaimento versus comprimento da solução de PTAA em etanol (—●—);  $\text{NH}_4\text{OH}$  (—●—); etilenoglicol (—●—) e DMF (—●—) a 300 K.

Mudando o solvente foi observada uma pequena alteração no tempo de decaimento. A solução de PTAA em dimetilformamida apresentou o tempo de decaimento mais curto, enquanto que a solução de PTAA em etanol mostrou um tempo de decaimento ligeiramente mais longo e bastante similar aos das soluções

com etilenoglicol e hidróxido de amônia. O tempo de decaimento para as soluções de PTAA nos solventes estudados também apresentou uma pequena dependência com o comprimento de onda de emissão, com tempos de decaimento aumentando um pouco para os comprimentos de emissão maiores.

O tempo de decaimento para as diferentes soluções nos vários intervalos de comprimento de onda de emissão apresentaram ajustes monoexponenciais apontando que os efeitos que causam o afastamento do decaimento monoexponencial nos filmes é menos significativo para as soluções. O fato de que em uma solução as cadeias estão infinitamente separadas umas das outras, demonstra que o mecanismo responsável pelo decaimento não monoexponencial dos filmes está relacionado com a interação intercadeias.

Os espectros de decaimento de PLRT do polímero em solução e em filme foram comparados na Figura 50 para diferentes solventes, incluindo filmes puros e blendas. De maneira geral observou-se que os filmes puros apresentam decaimentos bem mais rápidos, e que a tendência é que os decaimentos tornam-se mais lentos à medida que as cadeias são separadas nas blendas e nas soluções. Aqui também evidencia-se que o decaimento é bem descrito por uma monoexponencial no caso das soluções, no entanto, se distancia deste modelo ideal em se tratando de filmes, em especial nos filmes puros. No ajuste dos decaimentos de amostras com maiores quantidades de PTAA há crescente necessidade de se introduzir mais termos exponenciais, mostrando que a dinâmica do decaimento é mais complexa que o modelo de taxa simples discutido anteriormente.

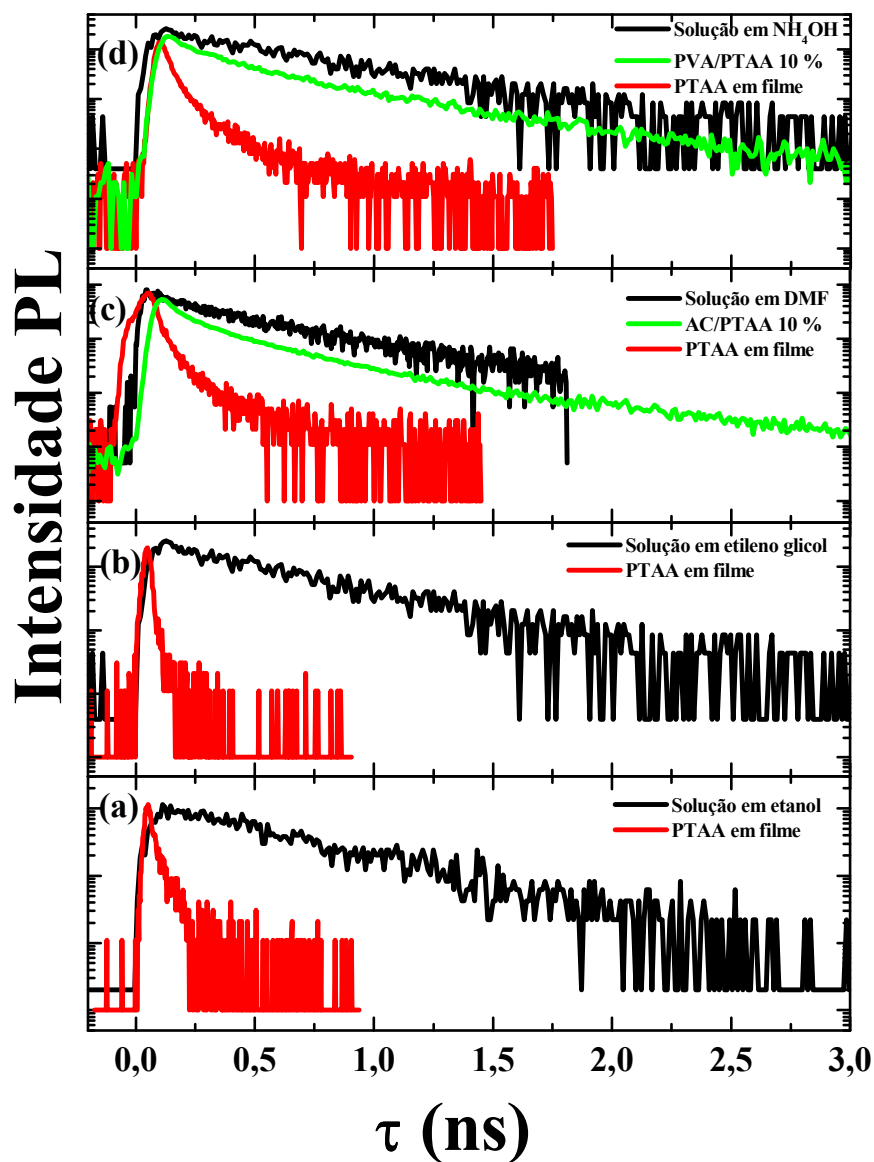


Figura 50: Transientes de PLRT dos filmes (—), blendas (—) PVA/PTAA 10 % (a) e AC/PTAA 10 % (b) e soluções (—) de PTAA puro em etanol (a), etileno glicol (b), dimetilformamida (c) e hidróxido de amônia (d) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K. Em 570 a 580 nm.

### **6.3.3.2 Estudo da composição de Poli(3-ácidotiofenoacético) em Poli(vinil álcool) e acetato de celulose**

Para acompanhar a evolução do efeito de intercalação das cadeias de PTAA por material opticamente não ativo, investigou-se uma série de filmes com diferentes frações de PTAA nas blendas de PVA/PTAA, sendo 0,5 % de PTAA a condição de maior diluição e 100% de PTAA, o sistema sem PVA ou AC. Nestes experimentos utilizou-se uma fenda de 100  $\mu\text{m}$  e 2000 contagens com uma grade de 100 linhas. A PLRT foi centralizada em 580 nm com intervalo de 525 – 671 nm e medida do decaimento em um intervalo de tempo de 5 ns.

Nesta análise simplificada, ajustaram-se os decaimentos com uma monoexponencial simples que representa o tempo característico de cada amostra, haja vista o interesse peculiar e específico na análise do efeito da concentração da blenda no decaimento da PL e não em fazer uma análise detalhada de cada decaimento. Assim, apesar do erro embutido nos valores obtidos nesta análise simplificada, o parâmetro obtido pelo ajuste monoexponencial representa o tempo característico de queda do sinal de PL, que depende claramente da concentração da blenda. A Figura 51 mostra o tempo de decaimento obtido em função da percentagem de PTAA para as blendas PVA/PTAA e AC/PTAA. Apresentaram-se vários pontos para cada concentração da blenda correspondendo a uma série de medidas em diferentes pontos de uma mesma amostra, e representando, portanto, o erro na obtenção do tempo característico destas amostras.



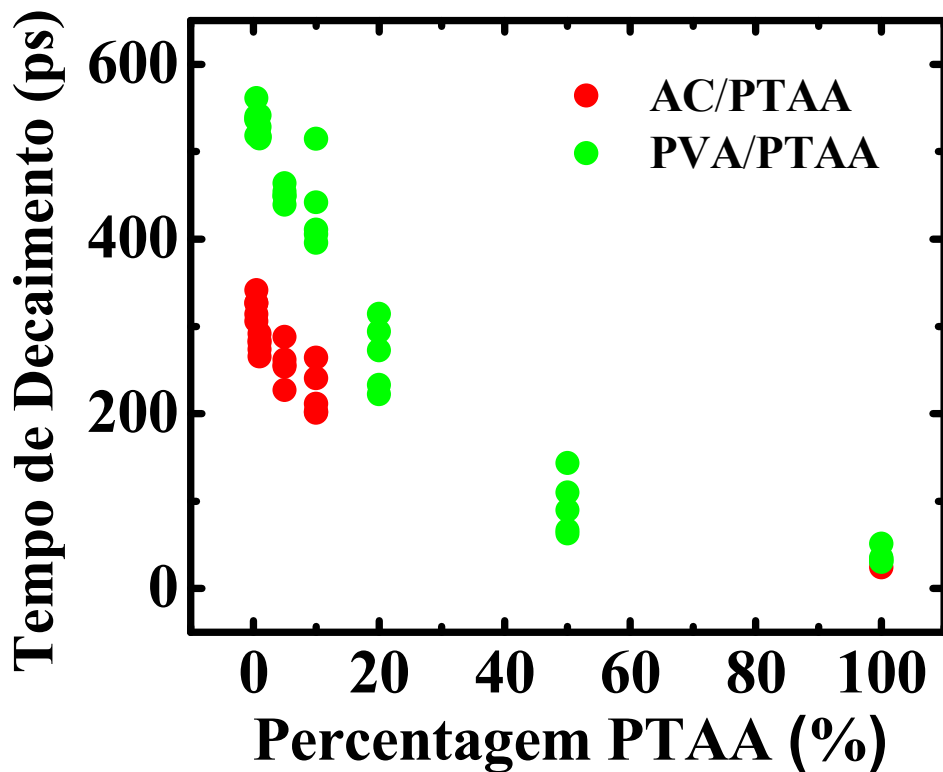


Figura 51: Tempo de decaimento versus percentagem de PTAA: blenda de PVA/PTAA (—●—) e blenda de AC/PTAA (—●—).

Os resultados da Figura 51 evidenciam que a diminuição da fração de PTAA, ou seja, a separação entre as cadeias poliméricas torna o decaimento de PL mais lento nos filmes de blendas, em um efeito claro e gradativo. Esta observação juntamente com o aumento na eficiência da PL observado para blendas indica que a separação de cadeias poliméricas resulta em uma diminuição efetiva da eficiência dos centros não-radiativos no PTAA (diminuição da taxa não-radiativa  $1/\tau_{nr}$ , ou seja, aumento do tempo  $\tau_{nr}$ ). Com base nas equações 5.1 a 5.7, vemos que um aumento de  $\tau_{nr}$  resulta em um aumento do tempo efetivo  $\tau_{eff}$  do decaimento e em

um aumento da eficiência de PL CW  $I_{ICW}$ . Este efeito pode ser atribuído a um comprimento efetivo de difusão dos éxcitons maior em cadeias próximas, quando a transferência intercadeias tem uma alta probabilidade, ao contrário do caso de blendas com grande separação entre cadeias, quando os éxcitons ficam limitados a uma única cadeia e seu comprimento de difusão fica limitado pelo comprimento da cadeia. Baseados nos modelos de difusão de portadores em cadeias unidimensionais<sup>28</sup>, esta limitação na difusão do éxciton, deve resultar em um aumento efetivo da taxa de captura por centros não - radiativos, explicando os resultados obtidos. Este modelo também prevê que a limitação do comprimento de difusão dos éxcitons induz a um decaimento não mono-exponencial que segue uma equação complexa<sup>28</sup>. O comportamento destes decaimentos pode, no entanto, ser descrito aproximadamente como a soma de duas exponenciais, o que em geral é freqüentemente feito em publicações na área<sup>88</sup>, utilizado aqui para simplificar a análise dos dados. Como conclusão fundamental, os resultados experimentais demonstram que é importante evitar o contato entre cadeias sucessivas através da diluição das cadeias poliméricas por um polímero hospedeiro para melhorar a eficiência óptica deste material.

### 6.3.4 Efeito da irradiação

O efeito da irradiação na intensidade dos filmes de PTAA e das blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA foi investigado. As Figura 52 e Figura 53 a e b mostram as dinâmicas do decaimento da PL para as amostras na forma de blendas com PVA ou AC e PTAA puro, respectivamente, em vários tempos de irradiação. Neste caso foi usada uma fenda de 50  $\mu\text{m}$  e 500 contagens com uma grade de 100 linhas. A PLRT foi centralizada em 500, 580 e 700 nm tendo intervalos de 445 – 591, 525 – 671 e 645 – 791 nm e tempo de 5 ns para as blendas. Para o PTAA puro preparado a partir das soluções com os dois solventes distintos a fenda foi de 200  $\mu\text{m}$  e 500 contagens com grade de 100 linhas e a PL foi centralizada em 500, 600 e 700 nm com intervalo de 445 – 591, 545 – 691 e 645 – 791 nm e tempo de 2 ns.

A irradiação das amostras foi realizada utilizando-se a linha de 532 nm de um laser de diodo com intensidade de 150 mW controlada por filtros de densidade neutra. A excitação das amostras nas medidas de PLRT foi realizada pelo segundo harmônico (390 nm) de um laser Ti:Sa cuja intensidade foi de 1 mW.

As amostras irradiadas mostraram dinâmica de decaimento biexponencial com um tempo de vida rápido para os filmes de PTAA puro tanto nos que foram preparados a partir das soluções de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , quanto a partir das soluções de DMF e um tempo de vida mais lento para as blendas de PVA/PTAA e AC/PTAA, exceto no caso da blenda de PVA/PTAA na qual o ajuste foi realizado com uma única exponencial.

O tempo de decaimento versus o tempo de irradiação para as amostras de PTAA puro e para as blendas de PTAA com PVA e AC estão apresentados na Figura 54.

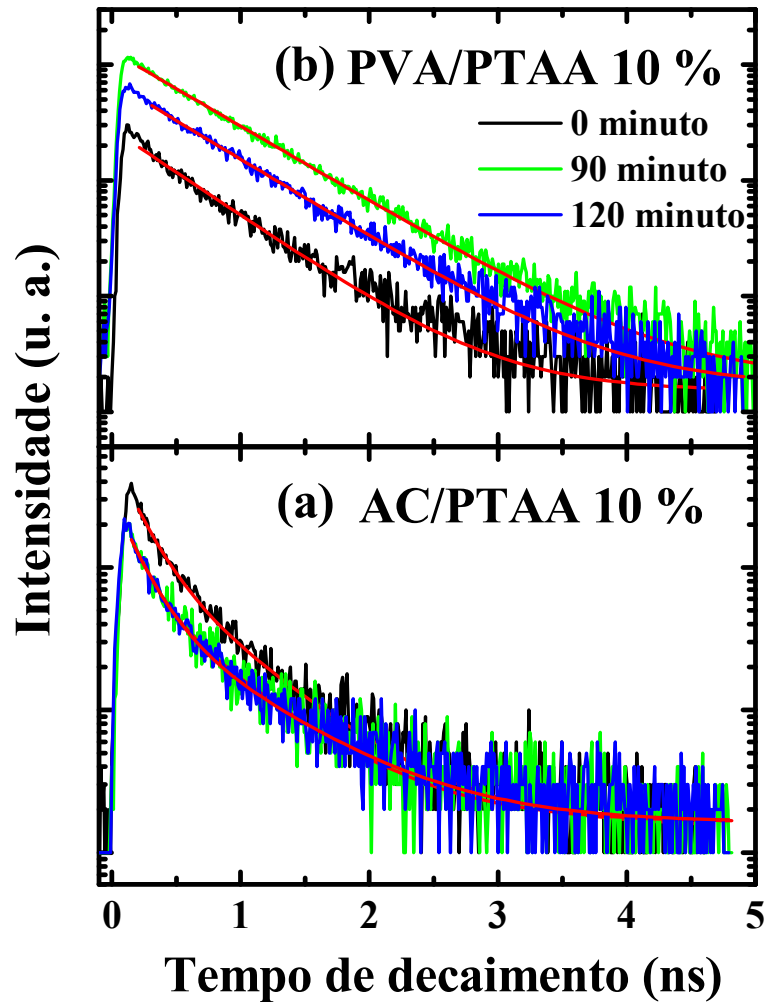


Figura 52: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de AC/PTAA 10 % (a) e PVA/PTAA 10 % (b) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K em diferentes tempos de irradiação com o laser 532 nm, para um intervalo de comprimento de onda de 600 a 610 nm.

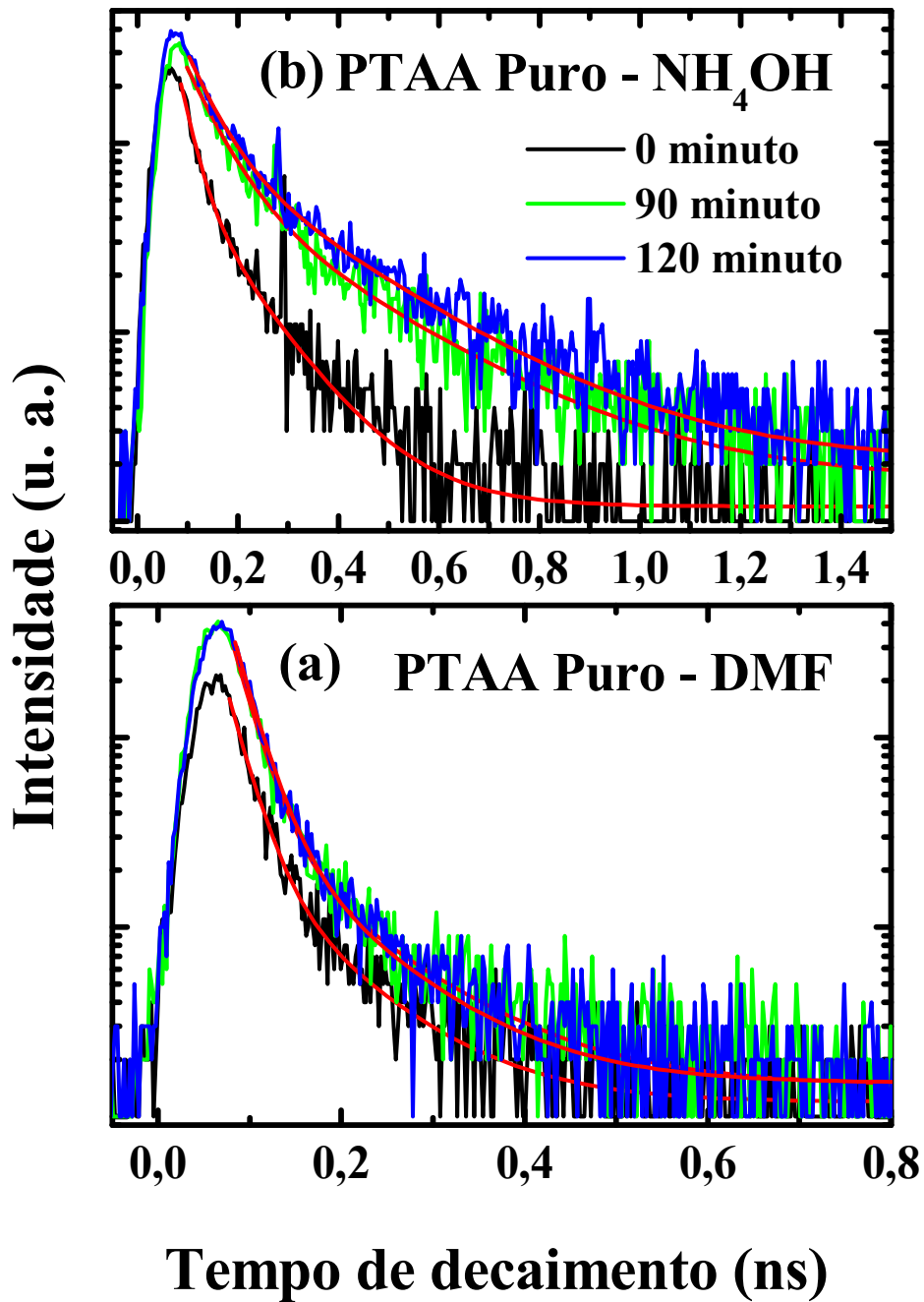


Figura 53: Transientes de PL resolvida no tempo para um filme de PTAA (DMF) (a) e PTAA ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (b) excitado a 390 nm e temperatura de 300 K em diferentes tempos de irradiação com o laser 532 nm, para um intervalo de comprimento de onda de 600 a 610 nm.

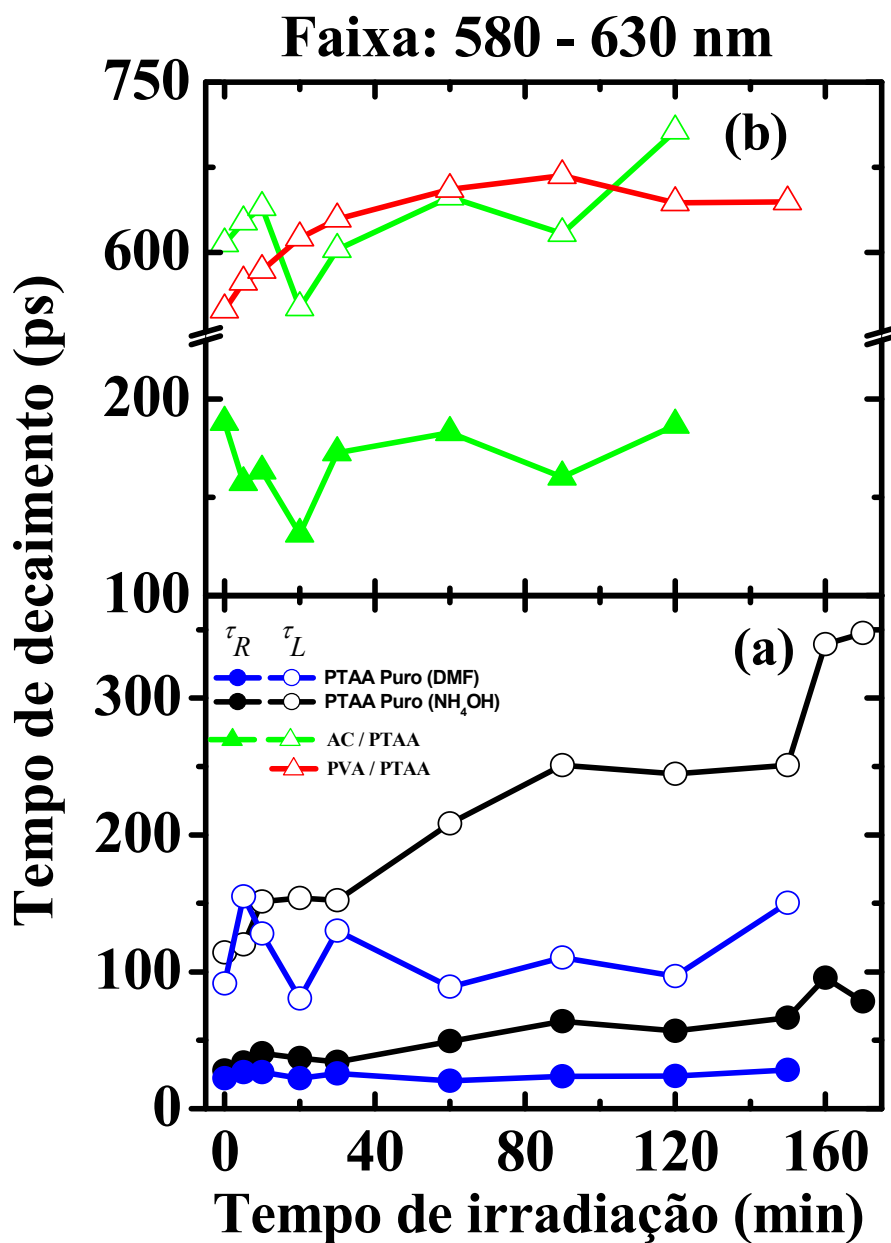


Figura 54: Tempo de decaimento vs. tempo irradiação de 580 a 630 nm, laser 390 nm, 300 K, a diferentes tempos após a fotoirradiação com 532 nm: (a) PTAA Puro – DMF -  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), PTAA Puro – NH<sub>4</sub>OH  $\tau_R$  (—●—) e  $\tau_L$  (—○—), AC/PTAA 10 %  $\tau_R$  (—▲—) e  $\tau_L$  (—△—), PVA/PTAA 10 %  $\tau_L$  (—△—).

Para o PTAA puro em DMF, podemos observar que o tempo curto do polímero neste solvente é muito rápido, aproximadamente 20 ps, menor do que o limite de detecção do equipamento (30 ps) sendo o tempo longo da ordem de 90 ps. Os tempos de decaimento neste caso foram constantes com o tempo de irradiação (0 a 150 min.). Um resultado semelhante foi obtido para a blenda 10% de PTAA com AC. Não foram observadas grandes alterações no tempo de decaimento com o tempo de irradiação ocorrendo apenas umas pequenas oscilações. Os tempos de vida foram aproximadamente 190 ps e 607 ps para o tempo curto e longo, respectivamente. Quando a filme de PTAA foi obtido a partir da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  o tempo de decaimento aumentou de 28 ps (abaixo do limite de detecção do equipamento) para 80 ps e de 114 ps para 348 ps para os tempos curtos e longos, respectivamente. Outro resultado de aumento no tempo de relaxação da PL foi para o filme da blenda 10 % de PTAA em PVA. Para a blenda PVA/PTAA 10 %, o tempo de decaimento da PL torna-se cada vez mais lento à medida que irradia-se esta amostra com o laser de diodo (532 nm). Este efeito foi constatado até 90 min de irradiação da amostra. Após este tempo o contrário foi observado, ou seja, o tempo de decaimento decresceu consecutivamente. Os tempos de decaimento foram de 549 ps em 0 min de irradiação e 667 ps em 90 min de irradiação.

Assim como a investigação do tempo de decaimento em função da irradiação, a importância relativa dos dois processos de relaxamento, rápido e longo foi avaliada pelo cálculo da razão entre as contribuições dos dois componentes exponenciais ao longo da foto-irradiação. O peso do processo rápido em relação ao lento,  $A_R/A_L$  apresenta-se na Figura 55 indicando que o processo de relaxação rápido é o dominante. No entanto, com a irradiação a contribuição do processo rápido diminui em relação à do processo lento para o filme de PTAA puro –  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Para a blenda de AC/PTAA não foi observado nenhuma tendência entre as contribuições dos tempos rápidos e longos. A relação  $A_R/A_L$  não foi analisada para

o filme de PTAA puro – DMF devido o seu tempo de decaimento estar abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. Este resultado pode ser evidenciado na Figura 55.

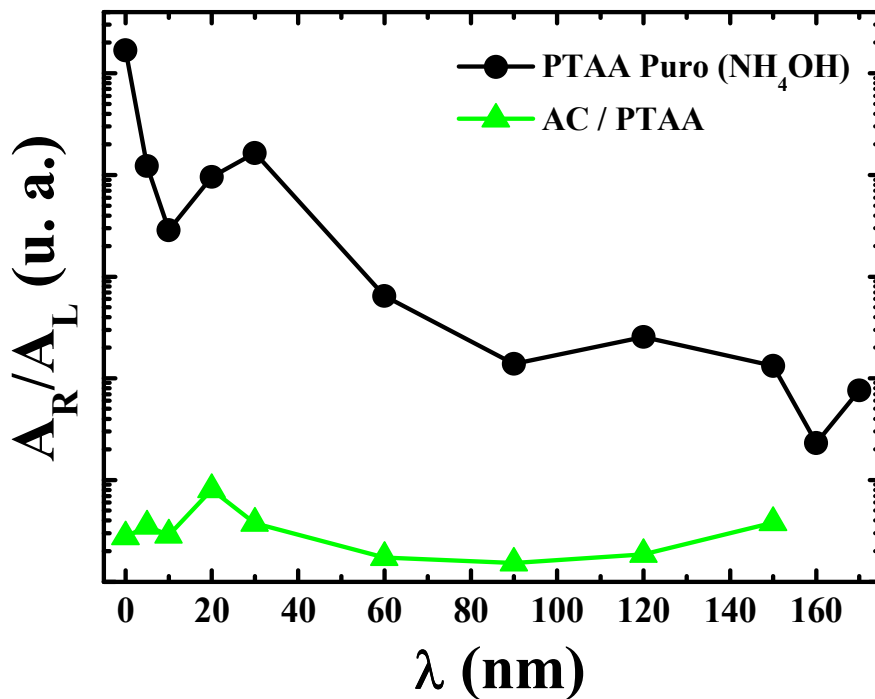


Figura 55: Razão das contribuições dos tempos rápido ( $\tau_R$ ) e longo ( $\tau_L$ ),  $A_R/A_L$ , em função do comprimento de onda de emissão. PTAA Puro -  $\text{NH}_4\text{OH}$  (—●—) e AC/PTAA 10 % (—▲—).

Há uma clara correlação entre a intensidade da PL, o tempo de decaimento e o peso relativo dos relaxamentos rápido e longo. A diminuição da importância do tempo curto indica a existência de competição entre os dois processos, ou seja, com a irradiação as espécies excitadas migram para uma região



livre de defeitos. Este processo de transferência é mais eficiente no filme de PTAA puro –  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

A dinâmica de decaimento na mesma amostra, blenda PVA/PTAA 10 %, foi investigada em duas potências distintas, 10 mW e 150 mW.

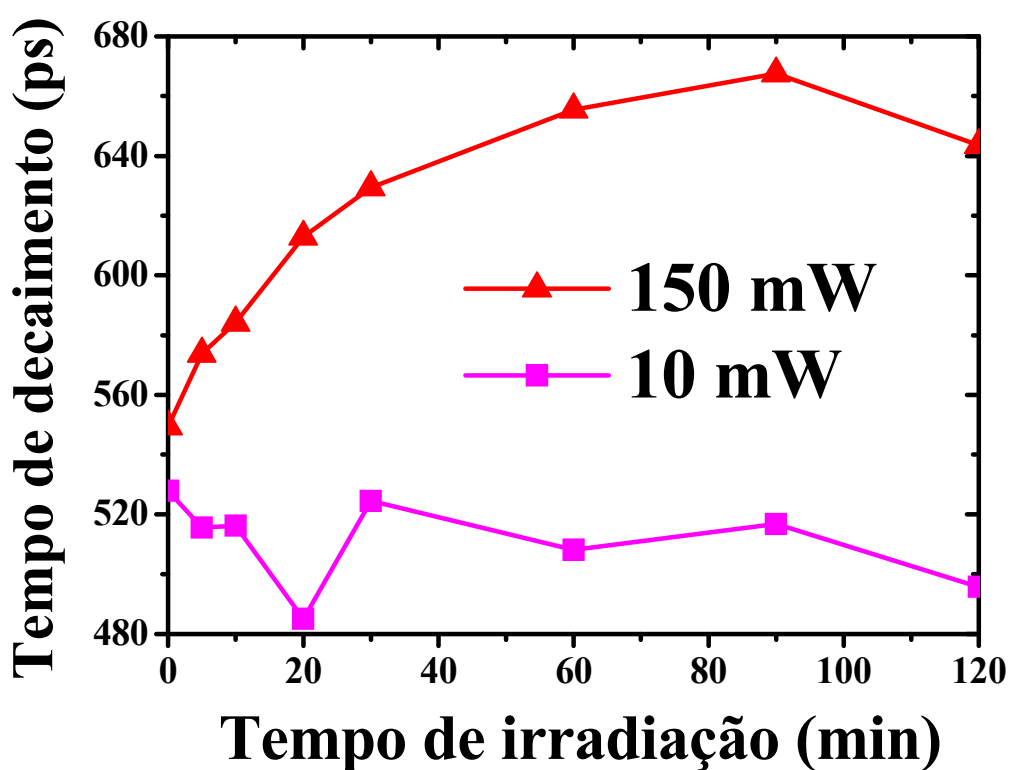


Figura 56: Dependência do tempo de vida em função do tempo de irradiação para potências do laser de 10 (—■—) e 150 mW (—▲—) para o filme da blenda de PVA/PTAA 10 % a 300 K, excitado a 390 nm e fotoirradiação com laser 532 nm.

A Figura 56 mostra o tempo de decaimento em função do tempo e da potência de irradiação. Com a diminuição da potência de irradiação (10 mW) não

se observa aumento no tempo de vida como foi verificado para a potência de 150 mW. Quando a amostra foi irradiada com uma potência de 10 mW, o tempo de decaimento permanece constante com o tempo de exposição ao laser, enquanto que para a potência de 150 mW o tempo de decaimento aumentou de 550 ps (0 min) para 670 ps (90 min.).

O efeito de aumento e/ou supressão da luminescência assim como o aumento no tempo de vida para filmes de PTAA puro e em forma de blendas mostrou-se depender fortemente da potência do laser utilizada na irradiação das amostras podendo estar relacionado com uma maior densidade de defeitos no filme induzidos pela irradiação com Laser à uma intensidade de excitação maior.

Uma correlação entre a intensidade de emissão e as dinâmicas de decaimento das amostras de PTAA puro e das blendas com PVA ou AC foi encontrado. Quando o tempo de decaimento aumentou, ou seja, tornou-se mais lento à medida que se irradiava a amostra (532 nm), como é o caso do filme de PTAA (NH<sub>4</sub>OH) e da blenda de PVA/PTAA 10 %, notou-se que a intensidade da PLRT também aumentou com o tempo de exposição à irradiação. O que pode ser observado na Figura 57.

Um aumento na intensidade da PL de 62 % para o filme puro de PTAA (NH<sub>4</sub>OH) e de 63 % para a blenda PVA/PTAA 10 % foi constatado. Um efeito supressivo da luminescência foi verificado para o filme de PTAA (DMF) e para a blenda de AC/PTAA 10 %. Para o caso destas amostras os tempos de decaimento não alteraram nem com o tempo de irradiação, nem para diferentes comprimentos de onda dos espectros de emissão.

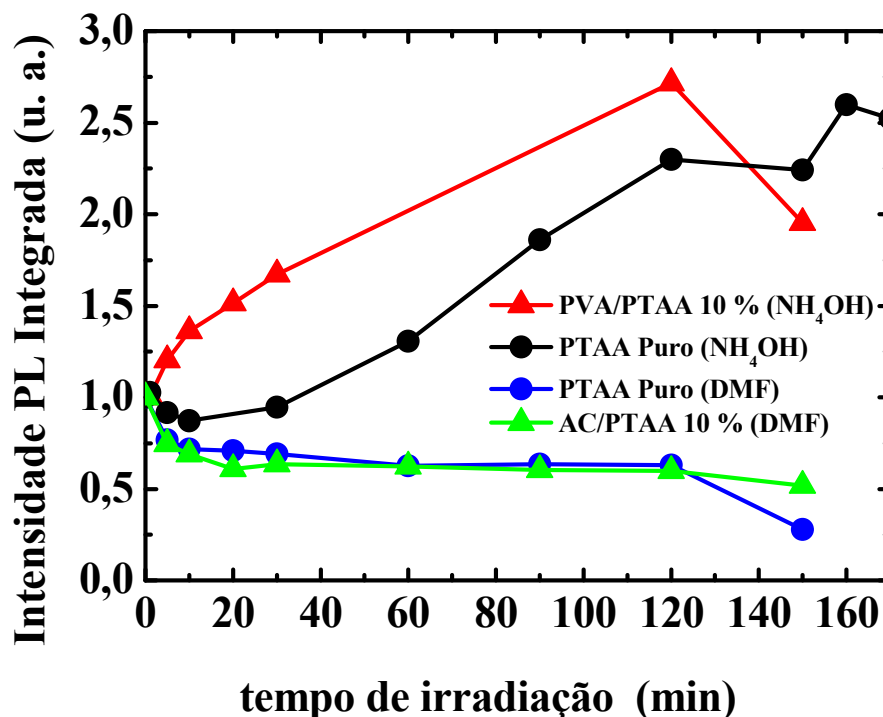


Figura 57: Dependência com o tempo da intensidade da PLRT integrada a 300 K excitado a 390 nm e fotoirradiação com laser 532 nm a 150 mW: filme de PTAA puro em DMF (—●—); filme de PTAA puro em NH<sub>4</sub>OH (—●—); filmes das blends de AC/PTAA 10 % (—▲—) e PVA/PTAA 10 % (—▲—).

A mudança no tempo de decaimento, a qual mostrou depender do aumento ou supressão na intensidade da PL pode estar relacionada com a transferência de energia para regiões no filme não degradada pela transferência de energia do tipo Förster.<sup>14, 91</sup>

## 6.4 CONCLUSÕES

Realizou-se um estudo da dinâmica de decaimento de filmes de PTAA preparados a partir de soluções diferentes e ainda um estudo das soluções do PTAA em  $\text{NH}_4\text{OH}$  e em DMF. As soluções de PTAA em etileno glicol e em etanol também foram investigadas por PLRT. Foi investigado também o isolamento das cadeias de PTAA através da preparação de blendas de PTAA com PVA ou AC. Por último, verificou-se o efeito da irradiação no tempo de decaimento dos filmes de PTAA e de suas blendas com um laser de diodo de energia de excitação de 532 nm.

Os tempos de vida da PL para os filmes puros de PTAA foram mais curtos que os obtidos para blendas ou soluções. Outro ponto interessante centrou-se no decaimento de uma dada amostra depender do comprimento de onda de emissão e tornar-se mais lento para maiores comprimentos de onda. A temperatura pouco afetou a dinâmica de desativação do estado excitado. No entanto, o decaimento nos filmes de PTAA mostrou-se afetado pela separação dos segmentos emissivos. O comportamento nos filmes é distinto do que em solução onde as cadeias poliméricas estão isoladas, sugerindo que os éxcitons nos filmes puros possam ser espécies intercadeia, enquanto que a participação das espécies intracadeia pode ser bem menor.

Como foi mencionado anteriormente, o modelo simples monoexponencial não foi suficiente para descrever adequadamente todos os decaimentos de PL nos filmes. Na maioria dos casos foi utilizada uma função na forma de uma soma de duas exponenciais, com dois tempos característicos,  $\tau_R$  e  $\tau_L$ , representando, respectivamente, a componente mais rápida e a mais lenta observada no decaimento de PL. Entretanto, em alguns casos, uma das componentes tornou-se desprezível de modo que a incerteza na determinação dos dois tempos

característicos para descrever a dinâmica do sistema se tornava relativamente grande. A razão  $I_R/I_L$ , mostrou que a contribuição do tempo lento aumenta para maiores comprimentos de onda.

Uma correlação entre a intensidade de emissão e as dinâmicas de decaimento das amostras de PTAA puro e das blendas com PVA ou AC foi encontrado com o tempo de exposição à irradiação. O efeito de aumento ou supressão da luminescência, assim como o aumento no tempo de vida para filmes de PTAA puro e em forma de blendas mostrou-se depender fortemente da potência do laser utilizada na irradiação das amostras.

Propôs-se que a mudança no tempo de decaimento, a qual se mostrou dependente do aumento ou supressão na intensidade da PL, pode estar relacionado com a transferência de energia para regiões no filme não degradada pela transferência de energia do tipo Förster.

Na irradiação do filme de PTAA puro –  $\text{NH}_4\text{OH}$ , além do aumento, tanto no tempo de decaimento curto quanto no tempo de decaimento longo, a contribuição do processo curto em relação ao longo também diminui durante a irradiação com laser, tal como indicado pela diminuição da razão  $A_R/A_L$ .

## CAPÍTULO 7

### 7.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas de *casting* e *spin-coating* mostraram-se apropriadas para a confecção de filmes espessos e finos com intensidade suficientemente alta e detectável nos experimentos propostos. A utilização das duas técnicas de preparação de filmes foram adotadas visando a produção de filmes com espessuras diferentes, medidas com um micrômetro de precisão 1  $\mu\text{m}$ .

Os materiais caracterizaram-se pelas técnicas de absorção óptica e fotoluminescência. A medida de PL contínua foi útil na identificação do aumento e/ou supressão da intensidade da PL, embora insuficiente para identificar a natureza desse processo. A decisão de se caracterizar os filmes por medidas de absorção óptica antes e após a irradiação com laser mostrou-se apropriada. Esse procedimento foi adotado, pois os filmes de PTAA mostraram alteração na intensidade de PL com o monitoramento da mesma durante a irradiação e no perfil de absorção dos filmes após a irradiação. Tais diferenças decorrem de possíveis efeitos de degradação impostos pela irradiação com laser e pela interação da camada polimérica com os solventes e/ou umidade acelerando a degradação dos filmes. A preparação de filmes com espessuras diferentes mostrou que para filmes espessos obtinha-se um aumento da PL em função do tempo de irradiação. Já para filmes com espessuras inferiores, a intensidade da PL proveniente do PTAA foi drasticamente suprimida.

A técnica de fotoluminescência resolvida no tempo permite identificar processos com a dinâmica de decaimento sendo governada pela competição de eventos radiativos e não radiativos influenciados por fatores como a composição do

material e ambiente químico. Finalmente, com a produção de filmes puros e na forma de blendas, conseguiu-se a obtenção de maiores informações quanto a correlação entre o efeito de aumento e/ou supressão da PL e o tempo de decaimento das diferentes mostras. Com os arranjos de fotoluminescência resolvida no tempo com uma *streak-camera*, foram obtidos tempos de vida para o polímero puro e para as blendas. No polímero puro e nas blendas as curvas de decaimento geralmente apresentaram comportamento mono e biexponenciais, entretanto o modelo simples monoexponencial na maioria dos casos não foi suficiente para descrever adequadamente todos os decaimentos de PL, não sendo fácil a identificação dos processos fotofísicos. Foi utilizada uma função na forma de uma soma de duas exponenciais. Importante ressaltar ainda que em alguns decaimentos, duas componentes bem distintas, rápida e lenta, foram obtidas. Em outros, porém, uma das componentes tornou-se desprezível, de modo que a incerteza na determinação dos dois tempos característicos usados para descrever a dinâmica do sistema foi relativamente grande. Tais processos dependem da distribuição de tamanhos de segmentos emissivos, separação das cadeias poliméricas por meio da preparação de blendas e dos mecanismos de migração de energia que ocorrem nas mesmas. Acompanhou-se a dependência do tempo de decaimento com a diluição do polímero luminescente (PTAA) nos polímeros hospedeiros (PVA ou AC). No entanto, evidencia-se que os tempos de vida curtos e longos estejam envolvidos com processos intra e intercadeia.

No estudo da dinâmica de decaimento da PL em função da irradiação o filme de PTAA obtido a partir da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  apresentou os tempos de vida de 30 ps a 80 ps e 114 ps a 350 ps para o tempo curto e longo, respectivamente. No caso do filme da blenda de PVA/PTAA 10 %, o tempo de decaimento efetivo foi de aproximadamente 550 ps em 0 min de irradiação e 670 ps em 90 min de irradiação. A dinâmica de decaimento dos tempos curtos dos filmes

de PTAA puro, tanto obtido a partir da solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , quanto de DMF, foram menores do que o limite de detecção do equipamento de 20 ps. Para a blenda 10% de PTAA com AC, o tempo de decaimento foi da ordem de 190 e 607 ps para o tempo curto e longo, respectivamente. Nos dois últimos casos não foi observado alteração dos tempos de vida com o tempo de irradiação.

A incorporação de PVA ou AC nas soluções permitiu o estudo da fotoquímica de filmes com diferentes graus de diluição dos segmentos de PTAA. O tempo de vida em blendas é mais longo para os filmes com maior volume de PVA ou AC. Inferiu-se que o aumento de PVA ou AC limita os processos de desativação que ocorrem quando os segmentos emissivos estão mais próximos. Esse efeito pode ser devido tanto à limitação da transferência de energia entre os segmentos, quanto à inibição da migração de éxcitons intercadeia.

O fato do tempo de vida depender da distância entre as cadeias de PTAA aponta um mecanismo de transferência de energia. Quanto menor a concentração de PTAA, mais longo o tempo de decaimento. Para concentrações de PTAA superiores, o tempo de decaimento diminuiu. Não se observou nenhuma alteração quando os filmes foram submetidos à temperaturas mais baixas.

Esta tese de doutorado avança os estudos de desativação em polímeros conjugados como o poli(3-ácidotiofenoacético) alterando a composição dos filmes através da preparação de blendas com diferentes composições. Mostra a utilidade das técnicas resolvidas no tempo com resolução de picosegundos na investigação fotofísica dos sistemas contendo PTAA e blendas deste polímero com AC ou PVA; expõe as dificuldades de se tratar os resultados obtidos apontando ainda para a necessidade de utilização de modelos mais adequados de transferência de energia e migração de éxcitons neste polímero, bem como a competição entre os processos intra e intercadeia, os quais dependem da geometria dos filmes, entre outros fatores. Cumpre ressaltar, no entanto, que a investigação dos mecanismos de desativação



em PTAA está longe de ser concluída, haja vista a falta na literatura, de estudos sobre o sistema proposto nesta tese.

## CAPÍTULO 8

### 8.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

<sup>1</sup> CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GRAU, S. C. & MACDIARMID, A. G. “Electrical-conductivity in doped polyacetylene.” *Phys. Rev. Lett.*, **39**: 1098, 1977.

<sup>2</sup> SANTIAGO, E. I.; PEREIRA, E. C. & BULHÕES, L. O. S. “Characterization of the redox processes in polyaniline using capacitance-potential curves.” *Synth. Metals*, **98**: 87, 1998.

<sup>3</sup> BISQUERT, J.; GARCIA-BELMONTE, G.; FABREGAT-SANTIAGO, F.; FERRIOLS, N.; YAMASHITA, M. & PEREIRA, E. C. “Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films.” *Electrochim Comm.* **2**: 601, 2000.

<sup>4</sup> BELLO, M. E. & PEREIRA, E. C. “Preparation and electrochemical characterization of poly(pyrrole) films modified by cobalt particles.” *Crys. Liq. Crys.* **374**: 107, 2002.

<sup>5</sup> PAWLICKA, A.; PEREIRA, E. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S.; NASCIMENTO, O. R. & WALMSLEY, L. “Non ohmic gigahertz conductivity in pressed pellets of  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  doped poly(3-methylthiophene).” *Solid State Comm.* **91**: 953, 1994.

<sup>6</sup> CORREA, A. A.; WALMSLEY, L.; BULHÕES, L. O. S.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. & PEREIRA, E. C. “Weak ferromagnetism in poly(3-methylthiophene)(PMTh)” *Synth. Met.* **121**: 1836, 2001.

<sup>7</sup> PEREIRA, E. C.; CORREA, A. A.; BULHÕES, L. O. S.; P. C., ALEIXO; NOBREGA, J. A.; DE OLIVEIRA, A. J. A.; ORTIZ, W. & WALMSLEY, L.

---

“Polaronic ferromagnetism in conducting polymers.” *J. Mag. Mag. Mat.* **226**: 2023, 2001.

<sup>8</sup> DE OLIVEIRA, A. J. A.; PEREIRA, E. C.; WALMSLEY, L.; CORREA, A. A.; ORTIZ, W. & BULHÕES, L. O. S. “Room temperature ferromagnetic behavior in pressed pellets of doped poly (3-methylthiophene).” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**: 385, 2002.

<sup>9</sup> DE SOUZA, J. M.; DOS ANJOS, P. N. M.; PEREIRA, E. C.; GOBATO, Y. G. & DOS SANTOS, L. S. “Luminescence Intensity enhancement induced by laser irradiation in poly(vinyl alcohol) and poly(3-thiopheneacetic acid) blend.” *Synth. Met.* **130**: 121, 2002.

<sup>10</sup> DE SOUZA, J. M.; GOBATO, Y. G.; VERCİK, A. & PEREIRA, E. C. “Photoinduced enhancement of luminescence intensity in poly (vinyl alcohol)-poly(3-thiopheneacetic acid) (PVA-PTAA) blends.” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **374**: 537, 2002.

<sup>11</sup> GOBATO, Y. G.; MARLETTA, A.; FARIA, R. M.; GUIMARÃES, F. E. G.; DE SOUZA, J. M. & PEREIRA, E. C. “Photoinduced photoluminescence intensity enhancement in poly. p-phenylene vinylene. Films.” *Appl. Phys. Lett.* **81**: 942, 2002.

<sup>12</sup> DE SOUZA, J. M. & PEREIRA, E. C. “Luminescence of poly(3-thiopheneacetic acid) in alcohols and aqueous solutions of poly(vinyl alcohol).” *Synth. Met.* **118**: 167, 2001.

<sup>13</sup> DOS ANJOS, P. N. M.; PEREIRA, E. C. & GOBATO, Y. G. “Energy transfer in the photoluminescence of poly(3-thiophene acetic acid)-poly(vinyl alcohol) blends.” *Polymer.* **47**: 1187, 2006.

- 
- <sup>14</sup> BERGAMASKI, F. O. F.; GOBATO, Y. G. & PEREIRA, E. C. “Photoluminescence Intensity Enhancement in Poly(3-Thiopheneacetic Acid) Films Induced by Laser Irradiation” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **485**: 780, 2008.
- <sup>15</sup> GREENHAM, N. C.; FRIEND, R. H. & BRADLEY, D. D. C. “Angular-dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode - implications for efficiency calculations.” *Adv. Mater.* **6**: 491, 1994.
- <sup>16</sup> BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BUM, P. L. & HOLMES, A. B. “Light-emitting-diodes based on conjugated polymers” *Nature*, **347**: 539, 1990.
- <sup>17</sup> BRAUN, D. & HEEGER, J. A. “Visible light emission from semiconducting polymer.” *Appl. Phys. Lett.* **58**: 1982, 1991.
- <sup>18</sup> BURN, P. L.; HOLMES, A. B.; KRAFT A.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; FRIEND, R. H. & GYMER, R. W. “Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning.” *Nature* **47**: 356, 1992.
- <sup>19</sup> RENDELL, D. “Fluorescence and phosphorescence Spectroscopy”. 1987: Wiley.
- <sup>20</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de análise instrumental. Célio Pasquini (Sup) Ignez Caracelli (Trad.), 5 ed. Porto Alegre; Bookman, 2006. Analítica
- <sup>21</sup> TURRO, N. J. “Modern Molecular Photochemistry”. 1991: University Science Books.
- <sup>22</sup> FÖRSTER, T. H. “Transfer mechanisms of electronic excitation”. *Discuss. Faraday Soc.* **27**: 7, 1959.

- 
- <sup>23</sup> KANETO, K.; KUDO, K.; OHMORI, Y.; ONODA, M.; IWAMOTO, M. "Recent progress in organic film devices for optics and electronics." *IEICE Trans. Electron. E81-C*. 7: 1009, 1998.
- <sup>24</sup> AKCELRUD, L. "Electroluminescent Polymers". *Progress in Polymer Science*, **28 (6)**: 865, 2003.
- <sup>25</sup> FRIEND, R.H.; DENTON, G.J.; HALLS, J. J. M.; HARRISON, N. T.; HOLMES, A. B.; KOHLER, A.; LUX, A.; MORATTI, S. C.; PICHLER, K.; TESSLER, N. & TOWNS, K. "Electronic Processes of Conjugated Polymers in Semiconductor Device Structures." *Synth. Met.* **84**: 463, 1997.
- <sup>26</sup> CARTER, S. A.; ANGELOPOULOS, M.; KARG, S.; BROCK, P.J.; SCOTT, J. C. "Polymeric anodes for improved polymer light-emitting diode performance." *Appl. Phys. Lett.* **70**: 2067, 1997.
- <sup>27</sup> YAN, M.; ROTHBERG, L. J.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.; GALVIN M. E.; MILLER T. M. "Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence." *Phys. Rev. Lett.* **73**: 744, 1994.
- <sup>28</sup> LIPSON, S. M.; O'BRIEN, D. F.; BYRNE, H. J.; DAVEY, A. P.; BLAU, W. J. "Improvement of luminescence efficiency and photostability in polymer thin films." *Thin Sol Films.* **370**: 262, 2000.
- <sup>29</sup> GHOSH, D.; SAMAL, G. S.; BISWAS, A. K.; MOHAPATRA, Y. N. "Laser-induced degradation studies of photoluminescence of PPV and CNPPV thin films." *Thin Sol. Films.* **477**: 162, 2005.
- <sup>30</sup> BECKER, H.; LUX, A.; HOLMES, A. B.; FRIEND, R. H. "PL and EL Quenching due to Thin Metal Films in Conjugated Polymers and Polymer LED." *Synth. Met.* **85**: 1289, 1997.

- 
- <sup>31</sup> HARRISON, N. T.; HAYES, G. R.; PHILLIPS, R. T.; FRIEND, R. H. "Singlet Intrachain Exciton Generation and Decay in poly(p-phenylenevinylene)" *Phys. Ver. Lett.* **77**: 1881, 1996.
- <sup>32</sup> YOON, B. N.; CHANG, I. H.; CHOI, S. H.; CHOI, D. H.; CHO, M. J.; KIM, J. H. "Unusual behavior of photoluminescence by long-term illumination in alkoxy-substituted phenylene vinylene polymer" *Synth. Met.* **150**: 213, 2005.
- <sup>33</sup> LIST, E.J.W.; CREELY, C.; LEISING, G.; SCHULTE, N.; SCHLUTER, A.D.; SCHERF, U.; MULLEN, K.; GRAUPNER, W. "Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers" *Chem. Phys. Lett.* **325**: 132, 2000.
- <sup>34</sup> SUGIMOTO, R.; TAKEDA, S.; GUM, H. B. & YOSHINO, K. "Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property" *Chem. Express*, **1**: 635, 1986.
- <sup>35</sup> SHIN, C. K. & LEE, H. "Effect of side-chain length and solvent on the luminescent characteristics of poly(3-n-alkylthiophene)". *Synth. Met.*, **140**: 177, 2004.
- <sup>36</sup> YOSHINO, K.; MANDA, Y.; SAWADA, K.; ONODA, M.; SUGIMOTO, R. "Anomalous dependences of luminescence of poly(3-alkylthiophene) on temperature and alkyl chain-length". *Solid State Commun.*, **69**:143, 1989.
- <sup>37</sup> UCHIDA, M.; OHMORI, Y.; MORISHIMA, C.; YOSHINO, K. "Visible and blue electroluminescent diodes utilizing poly(3-alkylthiophene)s and poly(alkylfluorene)s." *Synth. Met.*, **55**: 4168, 1993.
- <sup>38</sup> MCCULLOUGH, R. D.; NAGLE, S. T.; WILLIAMS, S. P. "Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes) - new insights on structure-property relationships in conducting polymers". *J. Am. Chem. Soc.*, **115**: 4910, 1993.

- 
- <sup>39</sup> THEANDER, M.; INGÄNAS, O.; MAMMO, W.; OLINGA, T.; SVENSSON, M.; ANDERSSON, M. R. “Photophysics of Substituted Polythiophenes”. *J. Phys. Chem. B.* **103**: 7771, 1999.
- <sup>40</sup> NAUYEN, T.; KWONG, R. C.; SCHWARTZ, B. J. & THOMPSON, M. E. “Improving the performance of conjugated polymer-based devices by control of interchain interactions and polymer film morphology”. *Appl. Phys. Lett.* **76**: 2454, 2000.
- <sup>41</sup> KIM, B. S.; CHEN, L.; GONG, J. & OSADA, Y. “Titration Behavior and Spectral Transitions of Water-Soluble”. *Macromolecules* **32**: 3964, 1999.
- <sup>42</sup> PANIN, G. N.; KANG, T. W.; LEE, H. “Light emission from the polythiophene derivative/ITO structure under electron beam excitation” *Physica E.* **21**: 1074, 2004.
- <sup>43</sup> BOLOGNESI, A.; GIACOMETTI SCHIERONI, A.; BOTTA, C.; MARINELLI, M.; MENDICHI, R.; ROLANDI, R.; RELINI, A.; INGANÄS, O.; THEANDER, M. “High photoluminescence efficiency in substituted polythiophene aggregates” *Synth. Met.* **139**: 303, 2003.
- <sup>44</sup> OGAWA K.; STAFFORD, J. A.; ROTHSTEIN, S. D.; TALLMAN, D. E. & RASMUSSEN, S. C. “Nitrogen-functionalized polythiophenes: Potential routes to new low band gap materials” *Synth. Met.* **152**: 137, 2005.
- <sup>45</sup> MCCULLOUGH, R. D.; EWBANK, P. C. “Regioregular, head-to-tail coupled poly(3-alkylthiophene) and its derivatives”, in: SKOTHEIM, T. A.; ELSENBÄUMER, R. L.; REYNOLDS, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*, second ed., vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1998 (chapter 9).
- <sup>46</sup> XU, B. & DAOUST, M. “Molecular Control of Luminescence from Poly(3-hexylthiophenes)”. *Macromolecules.* **26**: 4457, 1993.

- 
- <sup>47</sup> KAWAI, T.; YAMAUE, T.; ONODA, M. & YOSHINO, K. "Photoinduced charge separation in multilayered heterostructures of conducting polymers and their doping effects". *Synth. Met.* **102**: 971, 1999.
- 48 ZHANG, F & SRINIVASAN, M. P. "Cross-linked polyimide-polythiophene composite films with reduced surface resistivities" *Thin Sol. Films* **479**: 95, 2005.
- 49 ZHANG, F & SRINIVASAN, M. P. "Ultra-thin composite films from polyimide and electroactive polymer through covalent molecular assembly" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **257**: 509, 2005.
- <sup>50</sup> YOSHINO, K; MANDA, Y.; TAKAHASHI, H.; NISHIOKA, Y.; KAWAI, T.; OHMORI, Y. & ONODA, M. "Dependence of luminescence in five membered heterocyclic conducting polymers on molecular structure and temperature" *J. Appl. Phys.* **68**: 5976, 1990.
- <sup>51</sup> WATANABE, I. & SHIMIDZU, T. "Thermochromic and Photoluminescent properties in Langmuir-Blodgett multilayer thin films containing poly(3-dodecylthiophene)" *Thin solid films*, **205**: 270, 1991.
- <sup>52</sup> AHN, T.; LEE, H.; HAN, S. H. "Effect of annealing polythiophene derivative for polymer light-emitting diodes". *Appl. Phys. Lett.* **80**: 392, 2002.
- <sup>53</sup> JUNG S. -D.; HWANG, D. -H.; ZYUNG, T.; KIM, W. H.; CHITTIBABU, K. G. & TRIPATHY, S. K. "Temperature dependent photoluminescence and electroluminescence properties of polythiophene with hydrogen bonding side chain" *synth. Met.* **98**: 107, 1998.
- <sup>54</sup> KHOCH, A. T. H.; HARRISON, N. T.; HAYLETT, N.; DAIK, R.; FEAST, W. J.; FRIEND, R. H. "Enhanced photostability of poly(1,3-phenylene diphenylvinylene)-derivatives by diphenyl-substitution" *Synth. Meth.*, **100**: 113, 1999.



- 
- <sup>55</sup> ROTHBERG, L. J.; YAN, M.; GALVIN, M.E.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F; KWOCK, E.W.; MILLER, T.M. "Photophysics of phenylenevinylene polymers" *Synth. Met.* **80**: 41, 1996.
- <sup>56</sup> W. HOLZER, A. PENZKOFER, M. PICHLMAIER, D.D.C. BRADLEY, W.J. BLAU. "Photodegradation of some luminescent polymers". *Chem. Phys.* **248**: 273, 1999.
- <sup>57</sup> YOSHINO, K.; NAKAJIMA, S. & PARK, D. H. "Thermochromism, Photochromism and Anomalous Temperature Dependence of Luminescence in Poly(3-alkylthiophene) Film". *Jap. Appl. Phys.* **27**: L716, 1988.
- <sup>58</sup> UESAKA, T.; NAKANE, K.; MAEDA, S.; OGIHARA, T & OGATA, N. "Structure and physical properties of poly(butylene succinate)/cellulose acetate blends" *Polymer* **41**: 8449, 2000.
- <sup>59</sup> SHASHIDHARA, G. M.; GURUPRASAD, K. H.; VARADARAJULU, A. "Miscibility studies on blends of cellulose acetate and nylon 6" *Eur. Polym. J.* **38**: 611, 2002.
- <sup>60</sup> STEVESON, R.; MILNER, R.G.; RICHARDS, D.; ARIAS, A.C.; MACKENZIE, J.D.; HALLS, J.J.M.; FRIEND, R.H.; KANG, D.-J.; BLAMIRE, M. J. "Fluorescence scanning near-field optical microscopy of polyfluorene composite" *Microsc.* **202**: 433, 2001.
- <sup>61</sup> RAMSDALE, C.M.; BACHE, I.C.; MACKENZIE, J.D.; THOMAS, D.S.; ARIAS, A.C.; DONALD, A.M.; FRIEND, R.H.; GREENHAM, N.C. "ESEM imaging of polyfluorene blend cross-sections for organic devices." *Physica E* **14**: 268, 2002.

- 
- <sup>62</sup> YEH, K. M.; CHEN, Y. “Improved performance of polymer light-emitting devices based on blend of MEH–PPV and vinyl copolymer with 1,3,4-oxadiazole chromophores” *Organic Electronics* **9**: 45, 2008.
- <sup>63</sup> HE, G.; LI, Y.; LIU, J.; YANG, Y. “Enhanced electroluminescence using polystyrene as a matrix” *Appl. Phys. Lett.* **80**: 4247, 2002.
- <sup>64</sup> WANG G.; YUAN, C.; LU, Z. & WEI, Y. “Enhancement of organic electroluminescent intensity by charge transfer from guest to host” *journal of luminescence*. **68**: 49, 1996.
- <sup>65</sup> KANEMOTO, K.; SHISHIDO, M.; SUDO, T.; AKAI, I.; HASHIMOTO, H.; KARASAWA, T. “Concentration-dependence of photoluminescence properties in polythiophene diluted in an inactive polymer matrix” *Chem. Phys. Lett.* **402**: 549, 2005.
- <sup>66</sup> KANEMOTO, K.; IMANAKA, Y.; AKAI, I.; SUGISAKI, M.; HASHIMOTO, H. E KARASAWA, T. “Intrachain Photoluminescence Dynamics of MEH-PPV in the Solid State” *J. Phys. Chem. B* **111**: 12389, 2007.
- <sup>67</sup> SCHEBLYKIN, I. G.; YARTSEV, A.; PULLERITS, T.; GULBINAS, V. E SUNDSTROM, V. “Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers” *J. Phys. Chem. B.* **111**: 6303, 2007.
- <sup>68</sup> BJORKLUND, T. G.; LIM, SANG-HYUN & BARDEEN, C. J. “Use of Picosecond Fluorescence Dynamics as an Indicator of Exciton Motion in Conjugated Polymers: Dependence on Chemical Structure and Temperature” *J. Phys. Chem. B.* **105**: 11970, 2001.

- 
- <sup>69</sup> LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; WADA, Y.; GREINER, A.; BASSLER, H. & GOBEL, E. O. "Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers" *Appl. Phys. Lett.* **62**: 22, 1993.
- <sup>70</sup> CHANG, M. H.; FRAMPTON, M. J.; ANDERSON, H. L. E HERZ, L. M. "Photoexcitation dynamics in thin films of insulated molecular wires" *Appl. Phys. Lett.* **89**: 232110, 2006.
- <sup>71</sup> KANEMOTO, K.; IMANAKA, Y.; AKAI, I.; SUGISAKI, M.; HASHIMOTO, H. E KARASAWA, T. "Intrachain Photoluminescence Dynamics of MEH-PPV in the Solid State" *J. Phys. Chem. B.* **111**: 12389, 2007.
- <sup>72</sup> YAN, M.; ROTHBERG, L. J.; KWOCK, E. W.; MILLER, T. M. *Phys. Rev. Lett.* "Interchain Excitations in Conjugated Polymers" **75**: 1992, 1995.
- <sup>73</sup> MARLETTA, A.; GONCALVES, V. C.; BALOGH, D. T. "Effect of temperature on emission of MEH-PPV/PS solid-state solution". *J. Lumin.* **116**: 87: 2006.
- <sup>74</sup> YANG, G.; LI, Y.; WHITE, O.; DRICKAMER, H. G. "Effect of Pressure on the Fluorescence of Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-p-Phenylenevinylene]" *J. Phys. Chem. B.* **103**: 5181, 1999.
- <sup>75</sup> HE, G.; LI, Y.; LIU, J.; YANG, Y. "Enhanced electroluminescence using polystyrene as a matrix" *Appl. Phys. Lett.* **80**: 4247, 2002.
- <sup>76</sup> SARTORI, S. S.; FEYTER, S. D.; HOFKENS, J.; BRUNNER, K.; HOFSTRAAT, W. "Host Matrix Dependence on the Photophysical Properties of Individual Conjugated Polymer Chains" *Macromolecules* **36**: 500, 2003.
- <sup>77</sup> LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; WADA, Y.; GREINER, A.; BASSLER, H. & GOBEL, E. O. "Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers" *Appl. Phys. Lett.* **62**: 2827, 1993.

- 
- <sup>78</sup> LEMMER, U.; MAHRT, R. F.; WADA, Y.; GREINER, A.; BASSLER, H.; GOBEL, E. O. "Picosecond hopping relaxation in conjugated polymers" *Chem. Phys. Lett.* **209**: 243, 1993.
- <sup>79</sup> HELLER, C. M.; CAMPBELL, I. H.; LAURICH, B. K.; SMITH, D. L.; BRADLEY, D. D. C.; BURN, P. L.; FERRARIS, J. P.; MULLEN, K. "Solid-state-concentration effects on the optical absorption and emission of poly(*p*-phenylene vinylene)-related materials" *Phys. Rev. B.* **54**: 5516, 1996.
- <sup>80</sup> YANG, G; LI, Y; WHITE, J. O.; DRICKAMER, H. G. "Effect of pressure on the fluorescence of poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexoxy)-*p*-phenylenevinylene]" *J. Phys. Chem. B.* **103**: 5181, 1999.
- <sup>81</sup> SMILOWITZ, L.; HAYS, A.; HEEGER, A. J.; WANG, G. & BOWERS, J. E. "Time-resolved photoluminescence from poly[2-methoxy, 5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylene-vinylene]: Solutions, gels, films, and blends." *J. Chem. Phys.* **98**: 6504, 1993.
- <sup>82</sup> HAGLER, T. W.; PAKBAZ, K.; VOSS, K. F.; HEEGER, A. "Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene" *J. Phys. Rev. B.* **44**: 8652, 1991.
- <sup>83</sup> HAGLER, T. W.; PAKBAZ, K.; VOSS, K. F.; HEEGER, A. "Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene" *J. Phys. Rev. B.* **44**: 8652, 1991.
- <sup>84</sup> CHANG, M. H.; FRAMPTON, M. J.; ANDERSON, H. L. E HERZ, L. M. "Photoexcitation dynamics in thin films of insulated molecular wires" *Appl. Phys. Lett.* **89**: 232110, 2006.

- 
- <sup>85</sup> BRÉDAS, J. & SILBEY, R. “Excitons Surf Along Conjugated Polymer Chains” *Science* **323**: 348, 2009.
- <sup>86</sup> WONG, K S; BRADLEY, D D C; HAYES, W; RYAN, J F, FRIEND, R H; LINDENBERGER, H & ROTH, R. “Correlation between conjugation length and non-radiative relaxation rate in poly(*p*-phenylene Vinylene): a picosecond photoluminescence study” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**: L187, 1987.
- <sup>87</sup> GREENHAM, N.C.; SAMUEL, I.D.W.; HAYES, G.R.; PHILLIPS, R.T.; KESSENER, Y.A.R.R.; MORATTI, S.C.; HOLMES, A.B.; FRIEND, R.H. “Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers.” *Chem. Phys. Lett.* **241**: 89, 1995.
- <sup>88</sup> RANT, U.; SCHERF, U.; REHAHN, M.; GALDA, P.; BRÉDAS, J. L.; ZOJER, E. “Influence of the degree of conjugation on excited state lifetimes in phenylene-based materials.” *Synth. Met.* **127**: 241, 2002.
- <sup>89</sup> SAMUEL, I.D.W.; RUMBLES, G; COLLISON, C. J.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C.; HOLMES, A. B. “Picosecond Time-Resolved Photoluminescence of PPV Derivatives.” *Synth. Met.* **84**: 497, 1997.
- <sup>90</sup> POSTACCHINI, B. B. Fotofísica em heteroestruturas contendo polímero emissor PPV e espécies supressoras. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- <sup>91</sup> ANNI, M.; GIGLI, G.; CINGOLANI, R.; GALVÃO GOBATO, Y.; VERCIK A.; MARLETTA, A.; GUIMARÃOS, F.G. E. E FARIA, R. M. “Defect-assisted photoluminescence intensity enhancement in poly(*p*-phenylene vinylene). Films probed by time-resolved photoluminescence” *Phys. Rev.B.* **68**: 035215, 2003.