



**RAQUEL APARECIDA DOMINGUES**

**EFEITO DO SUBSTRATO/ESPESSURA NA INDUÇÃO DE  
ALTERAÇÕES CONFORMACIONAIS EM POLI(FLUORENOS)**

**CAMPINAS**

**2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**RAQUEL APARECIDA DOMINGUES**

**EFEITO DO SUBSTRATO/ESPESSURA NA INDUÇÃO DE  
ALTERAÇÕES CONFORMACIONAIS EM POLI(FLUORENOS)**

**ORIENTADORA: PROFA. DRA. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR RAQUEL  
APARECIDA DOMINGUES, E ORIENTADA PELA PROFA .DRA. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS**

---

**Assinatura da Orientadora**

**CAMPINAS**

**2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR DANIELLE DANTAS DE SOUSA -  
CRB8/6490 - BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

D713e Domingues, Raquel Aparecida (1981-).  
Efeito do substrato/espessura na indução de  
alterações conformacionais em poli(fluorenos) / Raquel  
Aparecida Domingues. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Teresa Dib Zambon Atvars.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Química.

1. Polifluorenos. 2. Propriedades fotofísicas. 3.  
Relaxação. 4. Fluorescência. I. Atvars, Teresa Dib  
Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Influence of substrate and thickness in conformational changes of poly(fluorenes)

**Palavras-chave em inglês:**

Polyfluorenes  
Photophysical properties  
Relaxation  
Fluorescence

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Doutora em Ciências

**Banca examinadora:**

Teresa Dib Zambon Atvars [Orientador]  
Marian Rosaly Davolos  
Marcelo Henrique Gehlen  
Pedro Luiz Onófrío Volpe  
René Alfonso Nome Silva

**Data de defesa:** 26/09/2013

**Programa de pós-graduação:** Química



*“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor.”*

*(Albert Einstein)*

*Dedico este trabalho às duas  
pessoas mais importantes da minha  
vida....meus pais, Dirce e Antonio.*



## Agradecimentos

A Deus pela graça e o dom da vida.

À minha família por todo apoio e amor. Mãe e pai, vocês são meus maiores exemplos de vida.

À professora Teresa, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, e pela segura e paciente orientação durante estes anos. Sua seriedade e direcionamento firmes possibilitaram a realização desta tese.

À professora Ana Moore da “*Arizona State University*” pela oportunidade.

Ao Wesley pelo amor, carinho e principalmente pela paciência e apoio.

Aos meus queridos amigos de ETECAP, Taciana, Rafael (Amaral) e Juliana, mesmo de longe vocês estão sempre “me dando forças” de um jeito ou de outro.

Aos meus colegas de longe Bobby, Graeme, Dalvin, John, Katie, e em especial minha querida *roomie* Tracy (“you are the best roomie ever”) e minhas amigas Iolanda, Meg e Lina. Sinto muita falta de vocês!

Aos amigos de Unicamp Daniel, João Paulo, Flávio, Andréia, Fernando, Guilherme, Kaká, Shawan, Bruno, Emmanuel e Alieth pelo companheirismo, amizade e por toda ajuda.

À Bruna, Diego e Aline, obrigada por toda amizade e apoio.

Aos funcionários do IQ Cláudia Martelli, Daniel e Fabiana por toda ajuda.

À Fapesp pelo apoio financeiro do projeto.

E por todos aqueles que mesmo não sendo aqui citados contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.



## Curriculum Vitae

Raquel Aparecida Domingues

Data de Nascimento: 22/07/1981

Naturalidade: Campinas – SP

Estado Civil: Solteira

### **Formação Acadêmica**

- Doutorado em Físico Química – UNICAMP- *Universidade Estadual de Campinas*, setembro 2008 – setembro 2013.

Projeto: Efeito do Substrato/Espessura na Indução de Alterações Conformacionais em Poli(fluorenos). Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

- Mestrado em Físico-Química – UNICAMP- *Universidade Estadual de Campinas*, março 2006 – fevereiro 2008

Projeto: Fotofísica e Relaxações em Siliconas. Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

- Bacharelado em Química Tecnológica e Licenciatura em Química, UNICAMP- *Universidade Estadual de Campinas*.

Início 2000 – Conclusão 2004

- ETECAP – *Escola Estadual Conselheiro Antônio Prado*, Técnico em Química, Início 1997 – Conclusão 1999.

### **Experiência Profissional**

- 01/2005 – 03/2006 – Dow Corning do Brasil, Campinas, SP – Customer Service Professional - Ganhadora do prêmio de “*Customer Service Award*” – terceiro lugar entre os funcionários das Américas.

- 07/2002 – 01/2005 – Dow Corning do Brasil, Campinas, SP – Estagiária na área de Pesquisa e Desenvolvimento.

- 07/2001 – 07/2002 – Instituto de Química UNICAMP- Iniciação Científica – Determinação de grupos ácidos em polimetacrilatos. Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

- 01/2001 – 07/2001 – Faculdade de Engenharia de Alimentos UNICAMP- Estágio na área de óleos e gorduras.

- 01/2000 – 01/2001 – Robert Bosch do Brasil Limitada - Estágio na área de controle de qualidade.

## **Experiência Didática**

### **UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas - Programa de Estágio Docente**

- Química Orgânica Experimental II– QO 327 (Primeiro semestre de 2010)
- Laboratório de Química Aplicada - QF053 (Segundo semestre de 2009)
- Físico-Química Experimental II – QF 732 (Primeiro semestre 2009)
- Físico-Química Experimental – QF 952 (Segundo semestre 2008)

## **Publicações**

- Quites, F.J.; Domingues, R.A.; Ferbonink, G.F.; Nome, R.A.; Atvars, T.D.Z.; *Facile Control of System-bath Interactions and the Formation of Crystalline Phases of Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)alt-co-(9,9-di-{5'-pentanyl}-fluorenyl-2,7-diyl)] in Silicone-based Polymer Hosts*, Eur. Polym. J., 49, 693–705, 2013.
- Nowacki, B.; Grova, I.R.; Domingues, R.A.; Faria, G.C.; Atvars, T.D.Z.; Akcelrud, L.; *Photo-and Electroluminescence in a Series of PPV Type Terpolymers Containing Fluorene, Thiophene and Phenylene Units*, J. Photochem. Photobiol. A-Chem, 237, 71-79, 2012.
- Domingues, R.A.; Martins T.D.; Yoshida I.V.P.; Atvars, T.D.Z.; *Structural and Photophysical Properties of Anthracenyl and Carbazolyl Groups in Silicone-based Polymers*, J. Lumin., 132, 972-978, 2012.
- Rodrigues, P.C.; Grova, I.; Coutinho, D. J.; Domingues, R.A.; Oh, H.S.; Seo, J.; Faria, R.M. ; Atvars, T.D.Z.; Prasad, P.N.; Akcelrud, L. ; *Photophysical and Photovoltaic Properties of a PPV Type Copolymer Containing Alternated Fluorene and Thiophene Units*, J Polym. Res., 19, 9828, 2012.
- Domingues, R.A.; Yoshida I.V.P.; Atvars T.D.Z.; *Synthesis, Photophysical Properties and Thermal Relaxation Processes of Carbazolyl-labeled Polysiloxanes*, J. Photochem. Photobiol. A-Chem, 217, 347-355, 2011.
- Almeida, L.C.P. ; Zucolotto, V.; Domingues, R.A.; Atvars, T.D.Z.; Nogueira, A.F.; *Photoelectrochemical, Photophysical and Morphological Studies of Electrostatic Layer-by-Layer Thin Films Based on Poly(p-phenylenevinylene) and Single-Walled Carbon Nanotubes*, Photochem. Photobiol. Sci., 10, 1766-1772, 2011.
- Domingues, R.A.; Yoshida, I.V.P.; Atvars, T.D.Z.; *Fluorescence Spectroscopy and Thermal Relaxation Processes of Anthracenyl-Labeled Polysiloxanes*, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 48 , 74-81, 2010.

## Resumo

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotofísicas de dois derivados de polifluoreno, F8BT e PFO-MEHPPV, visando determinar a influência de substratos sobre as mesmas. Os materiais na forma de filme foram depositados por *spin coating* em substrato de vidro e de vidro recoberto com ITO, sendo que as espessuras variaram de 50 nm a 600 nm, além de um filme preparado por casting com espessura de 50  $\mu\text{m}$ . As propriedades fotofísicas estudadas foram: os espectros de emissão, a largura à meia altura (FWHM) dos espectros, a posição do máximo de emissão da banda 0-0 em função da temperatura e a progressão vibrônica dos espectros de emissão. Para ambos os polímeros e dentro da faixa de espessura estudada foi verificado que a diminuição na espessura do filme causa também uma diminuição na temperatura de transição vítrea, sendo que abaixo de 450 nm o filme fino apresenta desvios de comportamento de *bulk*. O tipo de substrato não influenciou nas temperaturas de relaxação. Foi possível dividir os filmes de F8BT em dois grupos: espessuras de 52-185 nm que induzem maiores alargamentos inomogêneos e, portanto possuem ambientes cibatáticos heterogêneos para os fluoróforos inseridos na matriz; e espessuras maiores que 450 nm que possuem  $T_g$  maiores e menores alargamentos inomogêneos com ambientes mais homogêneos ao longo da matriz. Para o PFO-MEHPPV temos a relação que quanto maior a espessura, maior a  $T_g$  e maior o alargamento inomogêneo. Filmes mais espessos de PFO-MEHPPV encontram-se localmente menos organizados, e diferentemente do observado para os filmes de F8BT, o substrato estaria favorecendo algum grau de organização nos filmes em relação ao *bulk*. Medidas de tempo de vida de fluorescência foram utilizadas para estudar as interações nas interfaces do polímero orgânico com ITO e alumínio. A camada de alumínio foi considerada supressora para as diversas espessuras estudadas, e esta supressão foi atribuída aos processos de interferência, transferência de energia para o eletrodo metálico e difusão excitônica. O processo de interferência foi determinado através de modelo existente na literatura e sua menor contribuição ocorre em espessuras menores, nas quais os processos de transferência de energia são importantes. Com isso, foi possível concluir, a partir de todos os dados fotofísicos obtidos, que para espessuras acima de 450 nm os filmes deixam de ter comportamento de filme fino.



## Abstract

In this work, the influence of substrate on the photophysical properties of two polyfluorene derivatives, F8BT and PFO-MEHPPV was studied. The films were prepared by spin-coating solutions of the polymers, using glass and ITO coated glass as the substrates. The thickness was varied from 50 nm to 600 nm. A cast film with a thickness of 50  $\mu\text{m}$  was also prepared using both polymers. The photophysical properties of the two polyfluorene derivatives, F8BT and PFO-MEHPPV were studied using their emission spectra, the full width at half maximum (FWHM) of the spectra, the temperature dependence of the peak position of the 0-0 emission band and the vibronic progression of the emission spectra. For both polymers, F8BT and PFO-MEHPPV, as the film thickness decreased the glass transition temperature decreased. Below a film thickness of 450 nm, a deviation from bulk behavior was observed. It is also important to note that the substrate type did not affect the relaxation temperature. It was possible to classify the F8BT films into two groups. Those with thicknesses between 52 nm to 185 nm have shown greater inhomogeneous broadening and very heterogeneous cybotatic environments for the fluorophores, while those with film thicknesses greater than 450 nm have shown higher  $T_g$  values which induce lower inhomogeneous broadening. PFO-MEHPPV also has shown a similar trend. As the thickness of the film increased, a higher  $T_g$  was observed. However, thicker films of PFO-MEHPPV were observed to be less locally organized, in contrast to the F8BT films of the same thickness. This might be due to the substrate, which would favor some degree of organization in the films in comparison to the bulk material. Time-resolved PL measurements have also been used to characterize the interface interactions between the polymer film and ITO (polymer/ITO) or aluminum (polymer/aluminum). The aluminum layer acted as a quencher through an interference effect, energy transfer to the metal and excitonic diffusion. The interference effect was determined by using a model described in the literature however, it has a minimal effect in thinner films. The evidence gained from the photophysical measurements indicates that these films with thicknesses above 450 nm do not show thin film behavior.



## Índice

LISTA DE ABREVIATURAS .....	xix
Lista de Tabelas .....	xxi
Lista de Figuras .....	xxiii
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs) .....	1
1.2 Fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL).....	4
1.3 Filmes finos de polímeros orgânicos e suas propriedades físicas.....	7
1.4 Fotoluminescência fotoestacionária .....	14
1.5 Efeitos de interface polímero-metal.....	19
1.6 Fotoluminescência resolvida no tempo .....	26
1.7 Dependência da fotoluminescência com a temperatura.....	31
1.8 Correlação entre transições e relaxação de polímeros e fotoluminescência....	35
1.9 Transições de fase em filmes finos por PL.....	37
Capítulo 2 – OBJETIVO E DESCRIÇÃO DO TRABALHO .....	41
Capítulo 3 – EXPERIMENTAL.....	43
3.1 Materiais.....	43
3.2 Métodos .....	44
Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
4.1 Propriedades físicas e morfológicas das amostras .....	49
4.2 Fotofísica do F8BT e do PFO-MEHPPV em substratos diferentes .....	59
4.3 Fotoluminescência e Relaxações.....	82
4.3.1 – Filmes de F8BT.....	83
4.3.2 – Filmes de PFO-MEHPPV .....	96
Capítulo 5: CONCLUSÕES .....	111
Capítulo 6: REFERÊNCIAS.....	115



## LISTA DE ABREVIATURAS

CMM	Modelo de multicamadas contínuas
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EL	Eletroluminescência
EVA	Poli[etileno-co-(acetato de vinila)]
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com aplicação da transformada de Fourier
F8BT	Poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-co-1,4-benzo-{2,1'-3}-tiadiazol)] terminado com dimetilfenila
FRET	Transferência ressonante de energia envolvendo estados de Fluorescência
FWHM	Largura à meia altura ( <i>Full Width Half Maximum</i> )
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
$k_{FM}$	Taxa de decaimento radiativo de fluorescência
$k_{IM}$	Taxa de decaimento não radiativo
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia ( <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> )
$\overline{M}_w$	Massa molar média ponderada das cadeias poliméricas
nm	Nanometros ( $10^{-9}$ metro)
OLED	Diodo orgânico emissor de luz ( <i>Organic Light Emitting Diode</i> )
PFO-MEHPPV	Poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-divinileno-fluoreno)-co-alt-{2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno}] terminado com dimetilfenila
PLED	Diodo orgânico polimérico emissor de luz ( <i>Polymeric Light Emitting Diodes</i> )
PM3	Modelo parametrizado número 3 ( <i>Parameterized Model Number 3</i> )
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
$q_{FM}$	Eficiência quântica de fotoluminescência
RET	Transferência ressonante de energia
SMS	Espectroscopia de molécula única ( <i>Single Molecule Spectroscopy</i> )
$S_0$	Estado eletrônico fundamental singlete
$S_1$	Primeiro estado eletrônico singlete excitado
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TCSPC	<i>Time-Correlated Single Photon Counting</i>
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano

$T_m$	Temperatura de fusão
UV-VIS	Energia eletromagnética compreendida entre a região do ultravioleta e visível
$\mu\text{m}$	Micrômetro ( $10^{-6}$ metros)
$\lambda_{em}$	Comprimento de onda de excitação

## Lista de Tabelas

**Tabela 1:** Tempo de vida de fluorescência e comprimentos de onda máximos de emissão e absorção do F8BT ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ) e PFO-MEHPPV ( $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 510 \text{ nm}$ ) em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em filme espesso..... 58

**Tabela 2:** Tempo de vida (ns) de fluorescência dos filmes de F8BT, com diferentes espessuras, depositados por spin coating em vários substratos: vidro/F8BT, vidro/ITO/F8BT, vidro/F8BT/Al, vidro/ITO/F8BT/Al. ( $\lambda_{exc} = 440 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ )..... 71

**Tabela 3:** Tempo de vida (ns) dos filmes de PFO-MEHPPV feitos por spin coating com diferentes espessuras e configurações: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/PFO-MEHPPV, Vidro/PFO-MEHPPV /Al, Vidro/ITO/ PFO-MEHPPV /Al. ( $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$ ).  
..... 75

**Tabela 4:** Parâmetros para as interações elétron-fônon ( $a$ ); temperatura de fônon ( $\theta$ ), coeficiente de qualidade de ajuste do gráfico (R) da Equação 43 (Figura 55);  $\alpha$  (do ajuste das curvas da Figura 55-a, Equação 42);  $\Gamma_{inom}$  obtido por extrapolação das curvas da Figura 53;  $T_g$  e temperatura de relaxação  $\beta$  (Figura 48). Todos os parâmetros referem-se às amostras de F8BT na forma de filme em várias espessuras..... 96

**Tabela 5:** Parâmetros para as interações elétron-fônon ( $a$ ); temperatura de fônon ( $\theta$ ), coeficiente de qualidade de ajuste do gráfico (R) da Equação 43 (Figura 64);  $\alpha$  (do ajuste das curvas da Figura 62, Equação 42);  $\Gamma_{inom}$  obtido por extrapolação das curvas da Figura 62;  $T_g$  e temperatura de relaxação  $\beta$  (Figura 58). Todos os parâmetros referem-se às amostras de PFO-MEHPPV na forma de filme em várias espessuras. 108



## Lista de Figuras

<b>Figura 1:</b> Esquema de um dispositivo orgânico eletroluminescente, utilizando-se polímero como camada emissora <sup>1</sup> . .....	2
<b>Figura 2:</b> Esquema ilustrativo das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo. $\Delta_b$ e $\Delta_e$ são as barreiras energética para injeção de buracos e de elétrons, respectivamente, $\phi_c$ e $\phi_a$ são as funções trabalho do cátodo e do ânodo, respectivamente, e $x$ a afinidade eletrônica.....	3
<b>Figura 3:</b> Processos de fotoluminescência (a) e eletroluminescência (b) $k_{FM}$ , $k_{IM}$ , $k_{ISC}$ , $k_{ICS}$ , $k_{PT}$ , $k_{GT}$ , $k_{FM}$ (TADF), representam a taxa de decaimento de fluorescência, taxa de decaimento não radiativo do $S_1$ , taxa de cruzamento intersistema de $S_1$ para $T_1$ , taxa de cruzamento intersistema reverso, taxa de decaimento de fosforescência, taxa de decaimento não radiativo de $T_1$ para $S_0$ e taxa de decaimento de fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF) <sup>21</sup> . .....	7
<b>Figura 4:</b> Modelo de duas camadas para o cálculo do $T_g$ para o filme de PS suportado de espessura $h^{50}$ . .....	14
<b>Figura 5:</b> Camada emissiva de um OLED em contato com metal (a) diretamente (b) através de uma camada intermediária. As setas indicam os canais de decaimento do éxciton. ....	20
<b>Figura 6:</b> Radiação das moléculas excitados em frente a um espelho metálico <sup>65</sup> . .....	22
<b>Figura 7:</b> Esquema ilustrativo de interação de uma radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica Um dipolo é induzido, o qual oscila em fase com o campo elétrico da radiação incidente. ....	24
<b>Figura 8:</b> Diagrama de Jablonski modificado que inclui as interações entre fluoróforo-metal com ocorrência de efeito plasmônico. As setas mais espessas representam um aumento na taxa de excitação e emissão <sup>76</sup> . .....	25
<b>Figura 9:</b> Estrutura dos polímeros: (a) F8BT e (b) PFO-MEHPPV.....	43
<b>Figura 10:</b> Esquema da montagem dos filmes finos em duas diferentes configurações. ....	44
<b>Figura 11:</b> Espectros dos filmes espessos na região do infravermelho (A) F8BT; (B) PFO-MEHPPV.....	49
<b>Figura 12:</b> Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes espessos dos derivados de polifluorenos. ....	50
<b>Figura 13:</b> Curvas de DSC do PFO-MEHPPV e F8BT. ....	50
<b>Figura 14:</b> Difrátograma de raios-X obtidos do filme de 50 $\mu\text{m}$ de (A) F8BT e (B) PFO-MEHPPV. ....	51
<b>Figura 15:</b> Espectro de absorção UV-Vis (-●-) excitação (-○-) ( $\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$ ) e emissão (-▼-) ( $\lambda_{exc} = 410 \text{ nm}$ ) do F8BT em soluções de THF ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). .....	51
<b>Figura 16:</b> Espectros de emissão do F8BT em solução de THF ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) excitando-se em diferentes comprimentos de onda. ....	52

<b>Figura 17:</b> Espectros de emissão do F8BT em solução de THF com diferentes concentrações. $\lambda_{exc} = 350$ nm.....	53
<b>Figura 18:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do F8BT: (a) em solução de THF $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e (b) do filme espesso. $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm.....	54
<b>Figura 19:</b> Espectro de absorção UV-Vis (-●-), de excitação (-○-) ( $\lambda_{em} = 540$ nm) e emissão (-▼-) ( $\lambda_{exc} = 450$ nm) do PFO-MEHPPV em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ). 55	55
<b>Figura 20:</b> Espectros de emissão do PFO-MEHPPV em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ) excitando-se em diferentes comprimentos de onda. ....	55
<b>Figura 21:</b> Espectros de emissão do PFO-MEHPPV em solução de THF com diferentes concentrações. $\lambda_{exc} = 450$ nm.....	57
<b>Figura 22:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV: (a) em solução de THF $1 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e (b) do filme espesso. $\lambda_{exc} = 404$ nm e $\lambda_{em} = 510$ nm.....	58
<b>Figura 23:</b> Gráfico de espessuras versus rotação do spinner usando soluções de THF com concentrações diferentes iniciais. ....	59
<b>Figura 24:</b> Espectros eletrônicos de absorção (a), de excitação ( $\lambda_{em} = 550$ nm) e de emissão ( $\lambda_{exc} = 470$ nm) (b) dos filmes de F8BT com diferentes espessuras depositados por spin coating em substrato de vidro. ....	60
<b>Figura 25:</b> Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de F8BT depositadas sobre vidro com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm). ....	62
<b>Figura 26:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro e espesso. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm).....	63
<b>Figura 27:</b> Espectros eletrônicos de absorção (a), de excitação ( $\lambda_{em} = 550$ nm) e emissão ( $\lambda_{exc} = 470$ nm) (b) de fluorescência dos filmes de F8BT sustentados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT) com diferentes. ....	64
<b>Figura 28:</b> Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de F8BT com diferentes espessuras sustentadas em vidro recoberto com ITO. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm). ....	65
<b>Figura 29:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT depositados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT). ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm). ....	65
<b>Figura 30:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro (preto) e em vidro recoberto com ITO (vermelho), t1 refere-se ao tempo de vida mais curto, e t2 ao tempo de vida mais longo.....	66
<b>Figura 31:</b> Espectros de fluorescência fotoestacionária das amostras de vidro/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm).....	67
<b>Figura 32:</b> Curvas de decaimento de fluorescência para as amostras de vidro/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm).....	67
<b>Figura 33:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro (preto) e depositado em vidro e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho). (a) t1 refere-se ao tempo de vida mais curto (b) t2 refere-se ao tempo de vida mais longo (c) <t> refere-se ao tempo médio. ....	68

<b>Figura 34:</b> Espectros de fluorescência fotoestacionária das amostras de vidro/ITO/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm). .....	69
<b>Figura 35:</b> Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de vidro/ITO/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470$ nm e $\lambda_{em} = 550$ nm).....	69
<b>Figura 36:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT) (preto) e depositado em vidro/ITO e posteriormente recoberto com alumínio (vidro/ITO/F8BT/Al) (vermelho). (a) $t_1$ refere-se ao tempo de vida mais curto (b) $t_2$ refere-se ao tempo de vida mais longo. ....	70
<b>Figura 37:</b> Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 550$ nm) (A) e emissão (B) de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450$ nm) dos filmes de PFO-MEHPPV depositados em vidro com diferentes espessuras. ....	72
<b>Figura 38:</b> Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 550$ nm) (A) e emissão (B) de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450$ nm) dos filmes de PFO-MEHPPV depositados em vidro recoberto com ITO com diferentes espessuras.....	73
<b>Figura 39:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV com diferentes espessuras e configurações: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/ PFO-MEHPPV, vidro/PFO-MEHPPV/Al, vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al. ( $\lambda_{exc} = 404$ nm e $\lambda_{em} = 520$ nm). ....	74
<b>Figura 40:</b> Esquema das conformações mais planares do F8BT e PFO-MEHPPV. Imagens adaptadas de * ref. 123 e ** ref. ....	76
<b>Figura 41:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de PFO-MEHPPV depositadas sobre vidro (preto) e depositado em vidro e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho). ....	77
<b>Figura 42:</b> Tempos de vida em função da espessura dos filmes de PFO-MEHPPV sustentados em vidro recoberto com ITO (preto) e depositado em vidro/ITO e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho). ....	77
<b>Figura 43:</b> Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV com 617 nm de espessura usando-se diferente montagens: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/PFO-MEHPPV, vidro/PFO-MEHPPV/Al, vidro/ITO/ PFO-MEHPPV/Al. ( $\lambda_{exc} = 404$ nm e $\lambda_{em} = 520$ nm). ....	78
<b>Figura 44:</b> Relação entre o tempo de decaimento dos filmes de F8BT na presença e na ausência da interface de alumínio em função da espessura (distância) do filme: (a) tempo 1; (b) tempo 2. ....	80
<b>Figura 45:</b> Relação entre o tempo de decaimento dos filmes de PFO-MEHPPV na presença e na ausência da interface de alumínio em função da espessura do filme orgânico. Valores calculados usando: (preto) a equação 47; (vermelho) o tempo mais curto. ....	81
<b>Figura 46:</b> Espectros de fluorescência em várias temperaturas dos filmes de F8BT (a) depositados em vidro com espessura de 450 nm (b) espesso com espessura de 50 $\mu$ m. $\lambda_{exc} = 442$ nm.....	83

<b>Figura 47:</b> Intensidade integrada e normalizada de fluorescência <i>versus</i> temperatura para amostras de filmes de F8BT com diferentes espessuras. ....	84
<b>Figura 48:</b> Temperatura de transição vítrea <i>versus</i> espessura para o polímero F8BT. Linha vermelha representa o melhor ajuste feito através da equação 6. ....	85
<b>Figura 49:</b> Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C de um mero do F8BT , usando-se cálculos semi-empíricos com conjunto de funções de base PM3.....	86
<b>Figura 50:</b> $I_{0-1}/I_{0-0}$ <i>versus</i> temperatura para amostras de filmes de F8BT com diferentes espessuras. ....	88
<b>Figura 51:</b> Espectro de emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450$ nm) do filme de F8BT com 617 nm de espessura a 200K. ( - o - ) valores experimentais, ( ___ ) ajuste usando-se duas gaussianas.....	89
<b>Figura 52:</b> Curvas de largura à meia-altura (banda 0-0) <i>versus</i> temperatura de filmes do F8BT com diferentes espessuras. ....	90
<b>Figura 53:</b> (a) Alargamento espectral diferencial para da banda 0-0 do filme F8BT com diferentes espessuras; (b) Alargamento espectral reduzido $\Gamma(T) - \Gamma(T = 0 K) / \Gamma(T_g) - \Gamma(T = 0 K)$ <i>versus</i> temperatura reduzida $T/T_g$ para as amostras de F8BT com diferentes espessuras. ....	92
<b>Figura 54:</b> Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes F8BT com diferentes espessuras (sustentados em vidro) e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da Equação 43.....	94
<b>Figura 55:</b> Ilustração esquemática (A) estrutura alternada (B) estrutura alinhada do F8BT <sup>123</sup> .....	95
<b>Figura 56:</b> Espectros de fluorescência em diversas temperaturas dos filmes de PFO-MEHPPV (a) suportado em vidro com espessura de 52 nm (b) autossustentado com espessura de 50 $\mu$ m. $\lambda_{exc} = 442$ nm. ....	97
<b>Figura 57:</b> Intensidade integrada de fluorescência <i>versus</i> temperatura para amostras de filmes de PFO- MEHPPV sustentado em ITO (esquerda) e vidro (direita) com diferentes espessuras. ....	98
<b>Figura 58:</b> Temperatura de transição vítrea <i>versus</i> espessura dos filmes de PFO-MEHPPV sustentados em vidro. ....	99
<b>Figura 59:</b> Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C de um mero do PFO-MEHPPV, usando-se cálculos semi-empíricos com conjunto de funções de base PM3. ....	100
<b>Figura 60:</b> $I_{0-1}/I_{0-0}$ <i>versus</i> temperatura para amostras de filmes de PFO-MEHPPV depositados por spin coating em substrato de vidro/ITO com diferentes espessuras. ....	101
<b>Figura 61:</b> Curvas de largura à meia-altura (banda 0-0) <i>versus</i> temperatura dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras em vidro (direita) e vidro recoberto com ITO (esquerda). ....	104
<b>Figura 62:</b> Alargamento espectral diferencial para banda 0-0 dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras, sustentados em vidro (esquerda) e em vidro recoberto com ITO (direita).....	105

**Figura 63:** Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes PFO-MEHPPV com diferentes espessuras sustentados em vidro e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da equação 43..... 107



# Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 Dispositivos poliméricos emissores de luz (PLEDs)

A primeira observação do fenômeno de eletroluminescência (geração de luz através de excitação elétrica) em materiais orgânicos semicondutores data de 1960 para cristais de antraceno<sup>1</sup>, sendo que a eletroluminescência (EL) em polímeros foi relatada pela primeira vez em 1989 por Burroughes e colaboradores<sup>2</sup>. Dispositivos eletroluminescentes fabricados usando-se polímero como camada emissora é chamado de PLED (*Polymeric Light Emitting Diodes*). O termo OLED (*Organic Light Emitting Diode*) é usado de forma mais genérica quando a camada emissora é formada por qualquer tipo de material orgânico<sup>3</sup>.

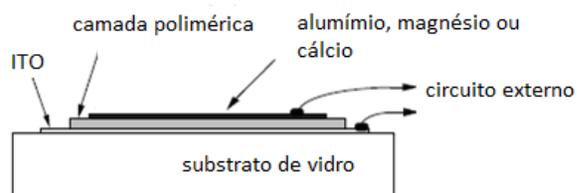
Existem muitos tipos de montagens que são usadas nestes dispositivos, que podem ser classificados como montagem em mono ou multicamada. O de monocamada é composto por um suporte transparente (vidro ou um polímero inerte) sobre o qual é depositada uma camada fina e transparente do ânodo, que se constitui de uma liga metálica de alto potencial de ionização, sendo o responsável pela injeção de cargas positivas ("buracos")<sup>1</sup>. Sobre o ânodo se deposita o material emissor. É de suma importância que essa camada emissora tenha espessura uniforme e baixa rugosidade superficial<sup>4</sup>.

À outra face da camada emissora deve se conectar uma fina camada metálica que constitui o cátodo. Este último deve possuir baixo valor de função trabalho, isto é, a quantidade de energia requerida por um elétron para escapar do interior do material metálico, pois ele é o responsável pela injeção de elétrons na matriz polimérica<sup>5</sup>. A escolha do cátodo e do ânodo deve ser compatível com a diferença dos níveis de energia do diagrama de bandas (função trabalho) do composto eletroluminescente para um bom desempenho do dispositivo, portanto, para cada material emissor utilizado há necessidade de adequação das características das camadas e dos tipos de materiais a serem utilizados como cátodo e ânodo<sup>2</sup>.

O material conhecido como ITO (óxido de índio dopado com estanho) possui uma função trabalho relativamente alta e isso possibilita seu uso como eletrodo injetor

de buracos; a baixa função trabalho de metais como Al, Mg ou Ca são apropriadas para injeção de elétrons<sup>1,4</sup>. Um esquema de um dispositivo é mostrado na Figura 1.

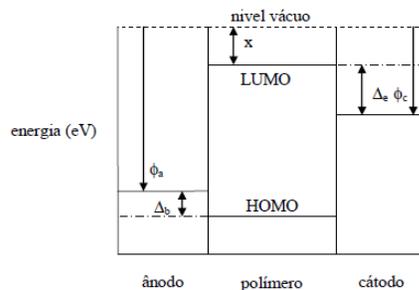
Quanto à espessura de cada uma destas camadas, a de ITO pode variar de 90 a 220 nm<sup>6</sup>; são encontrados na literatura dispositivos com camada emissiva que variam de 30 a 400 nm de espessura<sup>1,7-9</sup>, e a camada de alumínio, por sua vez, tem espessura típicas entre 50 e 200 nm<sup>4</sup>.



**Figura 1:** Esquema de um dispositivo orgânico eletroluminescente, utilizando-se polímero como camada emissora<sup>1</sup>.

O funcionamento de um dispositivo é descrito por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. O dispositivo funciona mediante a aplicação de um campo elétrico ou uma diferença de potencial. O cátodo injeta elétrons na banda de condução do material eletroluminescente (orbitais  $\pi^*$ ), correspondente ao LUMO, e o ânodo, por sua vez, tem a função de injetar buracos ou vacâncias na banda de valência (orbitais  $\pi$ ), que corresponde ao HOMO do emissor<sup>1,5</sup> (Figura 2).

Essas cargas fluem através do material orgânico emissor em direções opostas formando pares polarônicos (regiões com excesso de cargas negativas e com deficiência das mesmas – buracos) que, ao interagirem coulombicamente, se recombinam formando uma espécie eletronicamente excitada, o éxciton. O decaimento radiativo do éxciton corresponde à eletroluminescência do dispositivo<sup>1</sup>.



**Figura 2:** Esquema ilustrativo das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo<sup>10</sup>.  $\Delta_b$  e  $\Delta_e$  são as barreiras energética para injeção de buracos e de elétrons, respectivamente,  $\phi_c$  e  $\phi_a$  são as funções trabalho do cátodo e do ânodo, respectivamente, e  $x$  a afinidade eletrônica.

Para melhorar o desempenho desses dispositivos, pode-se acrescentar uma camada transportadora de cargas positivas adjacentes ao ânodo e uma camada transportadora de elétrons adjacente ao cátodo, ficando entre elas a camada emissora. Dessa forma, o dispositivo passa a ter pelo menos outras três camadas, além dos eletrodos<sup>4</sup>. Outra maneira de melhorar o desempenho dos dispositivos é através do uso de blendas<sup>11</sup>. As blendas podem ser formadas por um polímero emissor com um polímero inerte (que além de evitar a agregação de cadeias do polímero emissor, pode melhorar as propriedades mecânicas, etc) ou entre dois polímeros emissores<sup>12</sup>.

O processo de captura nesses dispositivos é crucial para o bom funcionamento do mesmo. Para se obter uma captura eficiente nestas estruturas finas (espessura de aproximadamente 100 nm), é necessário que um ou outro carregador de carga tenha a mobilidade muito baixa, para que assim a densidade de carga local seja suficientemente alta para assegurar que a outra carga passará dentro do raio de captura de colisão<sup>1,4</sup>. Para se obter um dispositivo com alta eficiência eletroluminescente é necessário ter um bom equilíbrio entre injeção, mobilidade de elétrons e buracos, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou negativas trafegando pelo dispositivo. Este desbalanceamento pode comprometer o desempenho do sistema<sup>1,2</sup>.

## 1.2 Fotoluminescência (PL) e eletroluminescência (EL)

Os polímeros semicondutores, usados na fabricação de PLEDs, possuem elétrons, chamados de  $\pi$ , os quais ocupam orbitais deslocalizados. Estes elétrons quando excitados para níveis mais energéticos produzem os chamados éxcitons, que ao voltarem ao estado fundamental podem emitir luz. Quando a excitação eletrônica ocorre devido à incidência de radiação eletromagnética não ionizante, os chamados fótons, o processo de emissão de luz é chamado de fotoluminescência<sup>13</sup> e o termo eletroluminescência (processo que ocorre nos OLEDs) é usado quando o estado excitado ocorre pela passagem de uma corrente elétrica através do material<sup>1</sup>. Em ambos os casos, os processos de emissão de luz são classificados como fluorescência, que envolvem transições de mesma multiplicidade de spin, e fosforescência, quando a multiplicidade de spins eletrônicos são diferentes<sup>14</sup>.

Além da fotoluminescência, requisito primordial para haver eletroluminescência (uma vez que a fotoluminescência comprova a existência de elétrons  $\pi$  transitando entre os níveis de HOMO e LUMO), a EL, pelo seu mecanismo particular de excitação dos elétrons  $\pi$ , exige que o material seja passível da injeção de elétrons e buracos e que o material tenha a propriedade de transporte de cargas injetadas. Como injeção e transporte de cargas são requisitos para a eletroluminescência, a não ocorrência de um deles exclui a possibilidade desse fenômeno no material<sup>15</sup>. Os processos que ocorrem com excitação eletrônica (EL) são semelhantes aos descritos para a fotoluminescência, sendo que para a EL os éxcitons singletes e tripletes são inicialmente formados pela recombinação dos carregadores de carga<sup>16</sup>.

O número de fótons gerados para cada elétron injetado define a eficiência quântica interna teórica ( $\phi_{EL(int)}$ ) de um diodo emissor de luz. Pela equação 1, é possível notar que a eficiência quântica interna de eletroluminescência é função da eficiência quântica de fluorescência de um polímero emissor ( $\phi_{FM}$ ), da fração de portadores de carga injetados que formam estados excitados ( $\phi_r$ ) e da fração de estados excitados singletes gerados ( $\chi$ )<sup>17</sup>.

$$\phi_{EL(int)} = \phi_{FM} \phi_r \chi \quad (\text{Equação 1})$$

O principal fator que dificulta a extração de luz do dispositivo é a fração de formação de estados singletes ( $\chi$ ). Isso ocorre porque em processo de excitação elétrica, o processo de captura elétron-buraco é spin-independente (ficando apenas por conta da estatística de spin) e éxcitons são, portanto, formados com funções de onda de spin com configurações triplete e singlete na razão de 3:1<sup>8</sup>. Quando a molécula no estado triplete decai de forma não radiativa, a eficiência de luminescência em EL está limitada a 25% da eficiência de PL considerando-se o mesmo material, uma vez que apenas os estados excitados singletes relaxam originando fluorescência<sup>13</sup>.

Em fotoluminescência de moléculas orgânicas, no entanto, a probabilidade de uma transição singlete-singlete é muitas ordens de magnitude maior do que uma transição singlete-triplete, já que este último é uma transição proibida por multiplicidade de spin e o surgimento de estado excitado triplete ocorre devido ao fenômeno chamado cruzamento intersistema<sup>13</sup>.

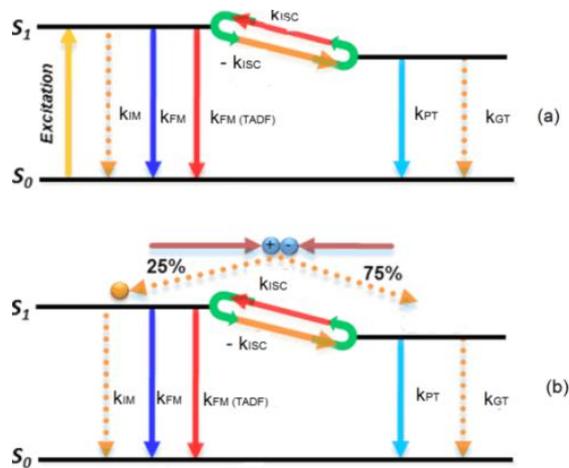
Devido à baixa quantidade de éxcitons singletes gerados (25%), para aumentar a probabilidade de estados emissivos em EL, vêm sendo desenvolvidos polímeros conjugados contendo átomos pesados como Ir (III), Pt(II) ou Os(II) ligados covalentemente. Esses materiais podem aumentar a eficiência de emissão interna de fosforescência em até cerca de 100%, uma vez que o átomo pesado induz o acoplamento spin-órbita tornando mais prováveis as transições tripletes emissivas<sup>18,19</sup>. E considerando-se os estados tripletes como emissivos, a Equação 1 pode ser reescrita da seguinte maneira<sup>18</sup>:

$$\phi_{EL(int)} = \phi_{FM-PT} \phi_r \phi_{ex} \quad (\text{Equação 2})$$

sendo  $\phi_{FM-PT}$  a eficiência quântica intrínseca para decaimentos radiativos (incluindo fluorescência e fosforescência),  $\phi_r$  fração de portadores de carga injetados que formam estados excitados e  $\phi_{ex}$  a fração total de éxcitons formados que resultam em transições radiativas (1/4 para materiais apenas fluorescente e 1 para materiais fosforescente).

Outra maneira de aumentar a eficiência de emissão de eletroluminescência é aumentando-se a fração de éxcitons singletes gerados através da chamada

fluorescência atrasada, que pode ocorrer de duas maneiras<sup>16</sup>. Na primeira, chamada de termicamente ativada ou do tipo-*E*, pois foi primeiramente observado em moléculas de eosina, o cruzamento intersistema reverso  $T_1 \rightarrow S_1$  pode ocorrer quando a diferença de energia entre  $S_1$  e  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) é pequena e quando o tempo de  $T_1$  é suficientemente longo. Isso resulta em uma emissão com a mesma distribuição espectral encontrada na fluorescência normal, mas com um tempo de decaimento muito mais longo. Esta fluorescência é termicamente ativada; conseqüentemente, sua eficiência aumenta com o aumento de temperatura<sup>20</sup>. Outro tipo, chamado de fluorescência atrasada do tipo-*P*, já que foi primeiramente observada em moléculas de pireno, ocorre quando há a colisão de duas moléculas no estado  $T_1$ , promovendo energia suficiente para permitir que uma delas retorne para o estado  $S_1$ . O tempo de decaimento do processo de fluorescência atrasada é a metade do tempo de decaimento em soluções diluídas<sup>20</sup>. Baseados neste conceito de cruzamento intersistema reverso, moléculas emissoras termicamente ativas tem sido desenvolvidas para aumentar a quantidade de luz emitida em OLEDs<sup>21,22</sup>. Os processos de fotoluminescência e eletroluminescência, descritos neste item, são apresentados de forma esquemática na Figura 3. Em resumo, na excitação através da incidência de radiação eletromagnética, Figura 3-a, parte das moléculas no estado eletrônico excitado singlete decai rapidamente para o estado eletrônico fundamental ( $S_0$ ) a uma taxa de decaimento  $k_{FM}$ <sup>13</sup>. As moléculas no estado excitado singlete podem também decair de forma não radiativa para o estado  $S_0$  ou estado  $T_x$  (através de cruzamento intersistema) a uma taxa  $k_{IM}$  e  $k_{ISC}$  respectivamente. As moléculas no estado eletrônico triplete, por sua vez, podem decair de forma radiativa ou não radiativa para o estado eletrônico fundamental  $S_0$ , a uma taxa  $k_{PT}$  e  $k_{GT}$  respectivamente<sup>13,14</sup>. Quando o material possui as características anteriormente descritas como um pequeno  $\Delta E_{ST}$ , pode ainda haver cruzamento intersistema reverso, a uma taxa  $-k_{ISC}$ , formando-se novamente éxcitons singletes que repetem o mesmo processo descrito para os éxcitons singletes formados de forma direta pela excitação feita por pela incidência de fótons<sup>21</sup>.



**Figura 3:** Processos de fotoluminescência (a) e eletroluminescência (b)  $k_{FM}$ ,  $k_{IM}$ ,  $k_{ISC}$ ,  $-k_{ISC}$ ,  $k_{PT}$ ,  $k_{GT}$ ,  $k_{FM (TADF)}$ , representam a taxa de decaimento de fluorescência, taxa de decaimento não radiativo do  $S_1$ , taxa de cruzamento intersistema de  $S_1$  para  $T_1$ , taxa de cruzamento intersistema reverso, taxa de decaimento de fosforescência, taxa de decaimento não radiativo de  $T_1$  para  $S_0$  e taxa de decaimento de fluorescência atrasada termicamente ativada (TADF)<sup>21</sup>.

### 1.3 Filmes finos de polímeros orgânicos e suas propriedades físicas

Filmes finos de semicondutores poliméricos e seu uso em OLEDs têm atraído crescente atenção durante as últimas duas décadas devido às suas interessantes propriedades como baixo custo, flexibilidade e semitransparência<sup>23</sup>. As propriedades de materiais poliméricos, em geral, dependem do processamento. Além disso, variações locais induzidas pela proximidade com um substrato podem ter influência nas interações moleculares, e desta maneira, induzir diferenças na mobilidade e/ou empacotamento molecular, resultando em mudanças na morfologia final do material<sup>23</sup>. Devido a esses fatores, é esperado que filmes finos usados em dispositivos, provavelmente, não tenham as mesmas propriedades apresentadas para *filmes espessos*.

Uma discussão consistente de como as cadeias modificam suas conformações acerca da preparação do filme, trazida por Reiter e Napolitano<sup>24</sup>, mostra que até o presente momento ainda não há um completo entendimento de como o comportamento viscoelástico é afetado, em particular na aproximação da temperatura de transição

vítrea. Aceita-se que a interação do filme polimérico com o substrato é altamente importante, no entanto, observa-se em filmes finos uma independência das propriedades com a variação da massa molar. É surpreendente que a conectividade dos monômeros de moléculas em cadeia não desempenhe um papel importante em filmes com pequenas espessuras, uma vez que no *filme espesso* a maioria das propriedades dinâmicas depende crucialmente do comprimento do polímero. Com tudo isso, esses autores acreditam que o modo de preparação do filme é explicitamente considerado um fator chave<sup>24,25</sup>.

O processo de *spin coating* é um dos mais usados na preparação de filmes finos e as medidas são realizadas diretamente nos filmes suportados em um substrato. Neste processo, o filme é criado pela evaporação do solvente a partir de soluções concentradas. O filme resultante está em um estado de não equilíbrio devido à evaporação rápida do solvente e as restrições ao movimento das cadeias geradas pelo substrato<sup>26</sup>. Assim, o material depositado por este processo pode passar por aproximadamente 14% de mudança de volume no estado vítreo antes da evaporação do solvente. Além do efeito do solvente, a tensão resultante da restrição biaxial do substrato leva ao estiramento do material. O material resultante pode ser considerado em um estado termodinamicamente diferente daquele de material que não sofreu deformação. O processo de *spin coating* pode causar orientação das macromoléculas no plano paralelo ao substrato<sup>27</sup>.

Em muitos casos de preparação de filme a partir da evaporação rápida do solvente (em segundos), a concentração do polímero aumenta exponencialmente no tempo até a sua solidificação. Neste estágio, ainda há uma quantidade significativa de solvente presente no filme. Assim, as conformações neste estágio de solidificação diferem das outras formadas por outros processos de formação lenta do filme. Além disso, neste tipo de processamento, as cadeias inicialmente separadas em solução podem ou não ter tempo para interpenetrarem suficientemente para estabelecer um estado de  $\sqrt{N}$  moléculas entrelaçadas (N sendo o grau de polimerização), o que torna plausível que depois da preparação do filme, surjam conformações fora do equilíbrio, com um reduzido grau de cadeias sobrepostas<sup>24</sup>.

Tensões residuais são identificadas pelas conformações de cadeia fora do equilíbrio que surgem da rápida perda de solvente<sup>28</sup>, gerando o confinamento de geometrias que se reflete nas medidas de propriedades mecânicas e de relaxação dos filmes finos poliméricos<sup>28</sup>. Essas tensões residuais diminuem com o aumento do tempo de recozimento<sup>29</sup>, mas não desaparecem mesmo depois de um longo tempo de recozimento acima da  $T_g$  de espesso. Estas considerações ilustram que os filmes finos são gerados em estados termodinamicamente metaestáveis. O recozimento pode ser uma força motriz para a evolução das conformações de cadeia em direção ou a outros estados metaestáveis ou ao mínimo de energia livre. Deste modo, filmes recozidos sob diferentes condições podem exibir diferentes valores de  $T_g$ <sup>24</sup>.

Embora não exista nenhum experimento convincente ou evidência teórica, em muitos estudos assume-se que os polímeros em filmes finos preparados por *spin coating* são capazes de alcançar o equilíbrio após o recozimento, e sob estas condições, a história térmica ou modo de preparação do filme não deve ter influência nas propriedades observadas. Outros estudos, no entanto, admitem que as propriedades do filme dependem do modo de preparo, envelhecimento e recozimento, com mudanças ocorrendo frequentemente<sup>24,29</sup>.

Em resumo, filmes poliméricos de espessuras nanométricas preparados por *spin coating* não formam uma morfologia de equilíbrio inerente<sup>30</sup>. Uma vez que uma das características mais fortes do efeito de espessura do filme polimérico aderido a substrato está associada com temperaturas de relaxação térmica<sup>31</sup>, estudos têm sido realizados a fim de se avaliar a influência destes efeitos na temperatura de transição vítrea<sup>32</sup>.

Para polímeros semicristalinos, além das variações na temperatura de transição vítrea de filmes finos em relação a filmes espessos, podem também ocorrer variações nas temperaturas de cristalização e fusão ( $T_m$ ). Schultz estabeleceu que a espessura do filme afeta a taxa de sua cristalização<sup>33</sup>. Despotopoulou e colaboradores revelaram que a cristalização de filmes é substancialmente prejudicada em filmes mais finos, sendo que a temperatura de cristalização diminui drasticamente com a diminuição da espessura<sup>34</sup>. Uma vez que o comportamento da fusão está intimamente relacionado com a cristalização, diferenças no fenômeno de cristalização em filmes finos podem

afetar a temperatura de fusão. No estudo realizado por Kim e colaboradores<sup>35</sup> a temperatura de fusão de filmes com várias espessuras de poli[etileno-co-(acetato de vinila)] (EVA) depositado sobre uma pastilha de silício foi medida por elipsometria. Os autores concluíram que a temperatura de fusão dos filmes depende da espessura quando ela é menor que 30 nm<sup>35</sup>.

Apesar de não existir nenhuma teoria geral para a dependência da temperatura de fusão com a espessura em filmes finos, em geral ela segue a equação de Gibbs-Thomson<sup>36</sup> (Equação 3). Quanto mais fino, maior a dificuldade para a formação do cristal, e isto afetaria a espessura lamelar. Com isso, a temperatura de fusão pode diminuir drasticamente quando a espessura do filme é reduzida<sup>37</sup>.

$$\Delta T_m = T_m - T_m(d) = \frac{4 \sigma_{sl} T_m}{d \Delta H_f \rho_s} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo  $\sigma_{sl}$  a energia superficial da interface líquido-sólido,  $T_m$  a temperatura de fusão do filme *espesso* e  $T_m(d)$  de cristais com diâmetro  $d$ ,  $\Delta H$  a entalpia de fusão do filme *espesso* e  $\rho_s$  a densidade do sólido<sup>36,37</sup>.

A dinâmica dos processos de relaxação e de transições de fase de filmes poliméricos tem sido investigada por muitos métodos experimentais como espectroscopia de relaxação dielétrica<sup>25</sup>, elipsometria<sup>38</sup>, análise dinâmico-mecânica, calorimetria, microscopia de força atômica, e espectroscopia de fluorescência<sup>39</sup>, etc. Nem todas estas técnicas são adequadas para o estudo de filmes finos.

O estudo da transição vítrea ( $T_g$ ) em filmes finos poliméricos amorfos é razoavelmente antigo, mas nem por isto os modelos estão bem estabelecidos. A dependência da  $T_g$  com a espessura pode ser entendida qualitativamente assumindo que a transição vítrea em materiais poliméricos está associada com a mobilidade segmental cooperativa de dezenas a centenas de unidades de repetição e que a presença de substratos e de superfície livre altera localmente os requisitos para a cooperatividade dos movimentos, alterando, deste modo, a  $T_g$ <sup>31</sup>. Com isso, o aumento ou diminuição da  $T_g$  com a diminuição da espessura vai depender da competição entre os efeitos de atração do substrato e o efeito de superfície livre na interface polímero-ar. Quando a contribuição da interface polímero-substrato é pequena e, como os

segmentos das cadeias na interface polímero-ar apresentam maior mobilidade, há uma diminuição da  $T_g$  à medida que a espessura do filme diminui. A magnitude deste efeito de superfície livre depende da estrutura química dos meros<sup>32</sup>. Priestley e colaboradores<sup>31</sup> mostraram através de estudos de fluorescência de multicamadas poliméricas que a redução da  $T_g$  originada na superfície livre pode propagar algumas dezenas de nanômetros para o interior do polímero<sup>39</sup>.

Em 1994, Keddie e colaboradores<sup>40</sup>, usando a técnica de elipsometria, mostraram que filmes ultrafinos de poliestireno (PS) exibem uma redução na  $T_g$  com relação ao *filme espesso*. Neste trabalho foi proposta uma equação empírica (Equação 4) que relaciona a  $T_g$  de filmes finos de espessura  $d$  com a  $T_g$  de espesso<sup>40</sup>.

$$T_g(d) = T_g^{bulk} \left[ 1 - \left(\frac{A}{d}\right)^\delta \right] \quad (\text{Equação 4})$$

sendo  $d$  a espessura do filme;  $A$  e  $\delta$  parâmetros de ajuste definidos como comprimento característico e expoente, respectivamente. Esta equação tem encontrado considerável concordância entre os muitos resultados experimentais<sup>41,42</sup>.

O comprimento característico da transição vítrea não tem relação com a massa molar do polímero, e corresponde ao tamanho do volume médio da região cooperativamente reorganizada (*cooperatively rearranging region-CRR*) em um sistema termodinâmico,  $V_{CRR} = A^3$ , definido por Adams e Gibbs<sup>43</sup>. Este comprimento  $A$  é uma indicação da heterogeneidade dinâmica do sistema tendo valores tipicamente de 1,0 a 3,5 nm para uma série de polímeros na  $T_g$ , como listado por Hempel e colaboradores<sup>44</sup>.

No mesmo ano do experimento realizado com PS, os mesmos autores mostraram que a  $T_g$  diminui com a diminuição de espessura quando o poli(metacrilato de metila) (PMMA) está depositado em substrato de ouro e aumenta quando depositado em sílica<sup>31,45</sup>. A dependência da  $T_g$  com a espessura para os filmes suportados em ouro segue a mesma relação empírica encontrada para o PS (Equação 4); no caso dos filmes depositados sobre substrato de sílica esta equação não foi adequada, uma vez que o valor de  $\delta$  foi constante e igual a 1,8 para ambos (PMMA e PS). Isso mostra que a equação 4 é válida apenas para os casos em que ocorre diminuição de  $T_g$  com a diminuição de espessura<sup>45</sup>.

O aumento da  $T_g$  com a diminuição da espessura de filmes de PMMA suportado em sílica pode ser explicado pela presença de uma forte interação entre polímero-sílica que reduz a mobilidade dos segmentos de cadeia. A magnitude deste efeito depende da estrutura química dos polímeros e substratos. Aumentos na  $T_g$  com a diminuição da espessura do filme são observados em polímeros que interagem mais fortemente com o substrato do que com suas próprias cadeias, já que há a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos acrilatos e os grupos hidroxila existentes na superfície do substrato. Filmes de PMMA suportados em ouro mostram uma diminuição da  $T_g$  com a diminuição da espessura, já que não há interações fortes entre eles<sup>32,45</sup>.

Estudos também foram feitos visando determinar o efeito da massa molar na variação da  $T_g$  de filmes finos comparados a filmes espessos. Elliason e colaboradores<sup>46</sup> usando PS de  $M_w$  de 2000 a 300 000 g/mol suportado em vidro, não conseguiram obter uma clara correlação por ainda não estar claro se o raio de giração molecular é um efeito relacionado com a variação de  $T_g$  do polímero<sup>24</sup>. Ao contrário do efeito nulo da massa molar sobre a  $T_g$  de filmes finos, mudanças nas estruturas químicas dos meros do polímero resultam em grandes mudanças da  $T_g$ . Por exemplo, para o poli(4-metil estireno) ou o poli(*terc*-butil estireno) depositados em substratos de sílica, os quais não interagem significativamente com o substrato, todo o efeito de  $T_g$  se origina predominantemente da diferença de mobilidade relativa das cadeias no interior e na superfície livre do filme. Há uma redução mais drástica na  $T_g$  destes filmes finos com a presença de grupos laterais volumosos e rígidos na cadeia dos polímeros. Estes resultados indicam que pequenas mudanças nas estruturas do polímero, que presumidamente levam a uma mudança da eficiência de empacotamento das unidades de repetição do polímero e assim, a rigidez efetiva da cadeia, podem levar a uma substancial sintonia no efeito de nanoconfinamento<sup>31</sup>.

Outro modelo que relaciona a  $T_g$  de filmes finos com a espessura de filmes finos é o chamado modelo de multicamadas contínuas (CMM), proposto por Kim e colaboradores<sup>47</sup> e está baseado na divisão do filme polimérico em um infinito número de subcamadas, cada uma com diferentes  $T_g$ 's. O CMM ar-polímero foi caracterizado por uma  $T_g$  menor que a do *filme espesso*, enquanto que perto do substrato foi assumida uma  $T_g$  maior devido às interações fortes entre polímero substrato. O CMM é uma

explícita expressão para a  $T_g$  média entre todas as camadas de um filme com espessura  $d$  (Equação 5)<sup>47</sup>.

$$T_g(d) = T_g^{\text{espesso}} \left( \frac{d(2k+d)}{(\xi+d)^2} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

sendo:  $k$  e  $\xi$  parâmetros ajustáveis de escala de comprimento que contribuem respectivamente para as interações polímero-substrato e polímero-ar.

O CMM não explica casos em que interações com o substrato são fracas, e neste caso, é necessário um modelo mais geral, proposto por Zhou<sup>48</sup> e colaboradores (Equação 6):

$$T_g(d) = \frac{T_g^{\text{espesso}}}{2} \left[ \exp\left(-\frac{\alpha_1 - 1}{\frac{d}{d_0} - 1}\right) + \exp\left(-\frac{\alpha_2 - 1}{\frac{d}{d_0} - 1}\right) \right] \quad (\text{Equação 6})$$

sendo  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  parâmetros ajustáveis que levam em conta os efeitos de interface polímero-substrato e polímero-ar respectivamente, e  $d_0$  representa o comprimento de transição de fase característico (que está relacionado com o grau de polimerização/massa molar ou a escala de comprimento para movimentos cooperativos)<sup>48</sup>. A Equação 6 é matematicamente simétrica com relação aos efeitos de interface uma vez que a  $T_g$  depende igualmente de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ; além disso, esta equação permite que as interações em ambas as interfaces sejam tanto fortes (levando a um aumento de  $T_g$  em relação ao *filme espesso*) ou fracas dependendo dos valores particulares de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ <sup>48</sup>.

Este modelo foi usado por Campoy-Quiles e colaboradores para filmes finos de semicondutores poliméricos derivados de polifluoreno (PFO e F8BT) preparados por *spin-coating* sobre superfície de sílica. Desvios nas temperaturas de transição vítrea foram encontrados para espessuras inferiores a 159 nm e 300 nm para os filmes de PFO e F8BT respectivamente. As medidas de  $T_g$  foram feitas por elipsometria<sup>49</sup>.

Miyazaki e colaboradores<sup>50</sup> estudaram a dependência da  $T_g$  com a espessura de filmes de PS propondo que o filme é formado por duas camadas distintas com espessuras  $h_A$  e  $h-h_A$  (Figura 4). A camada com a menor temperatura de transição

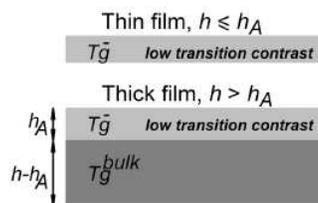
vítrea ( $T_g^-$ ) tem espessura  $h_A$ . Neste modelo, a  $T_g$  observável pode ser calculada como uma média proporcional de  $T_g^-$  e  $T_g^{espesso}$  50,51.

$$T_g = \frac{h_A T_g^- + (h - h_A) T_g^{espesso}}{h} \quad \text{para } h > h_A \quad (\text{Equação 7})$$

$$T_g = T_g^- \quad \text{para } h \leq h_A$$

Este modelo pode ser aplicado nos casos em que a amostra apresenta um alargamento na transição de fase ou até mesmo em filmes que apresentam claramente duas temperaturas de  $T_g$  51. Duas etapas de transição de magnitudes comparáveis e relativamente deslocadas uma da outra formará uma componente de transição alargada 50.

Além das variações de  $T_g$  e ponto de fusão 35, existem também estudos que mostram como a espessura e tipo de substrato podem determinar variações na viscosidade intrínseca 52, anisotropia óptica 53 e morfologia do filme 54 e em outras propriedades em polímeros que não serão aqui discutidas.



**Figura 4:** Modelo de duas camadas para o cálculo do  $T_g$  para o filme de PS suportado de espessura  $h$  50.

## 1.4 Fotoluminescência fotoestacionária

Dois tipos de condições de excitação, o fotoestacionário e o transiente, são considerados em processos fotofísicos. O primeiro corresponde à excitação ocasionada pela absorção da luz com certa intensidade  $I_0$ , promovendo os elétrons do estado eletrônico fundamental para um estado eletrônico excitado, com energia ressonante à energia absorvida 13. A excitação transiente corresponde ao processo de excitação que

ocorre a  $t = 0$ , quando luz de duração muito curta é absorvida pela molécula, levando-a a um estado eletrônico de maior energia. Considerando-se uma solução diluída de concentração  $[^1M]$ , o processo de excitação ocorre com a promoção do fluoróforo ao primeiro estado eletrônico excitado  $S_1$ , rendendo a espécie excitada na concentração  $[^1M^*]$ . Esta espécie pode ser desativada por emissão radiativa da fluorescência, com uma taxa de  $k_{FM}$ , ou por processos não-radiativos, por conversão interna, com uma taxa  $k_{IM}$ . A velocidade de excitação é dada por<sup>13</sup>:

$$\frac{d[^1M^*]}{dt} = I_0 - (k_{FM} + k_{IM})[^1M^*] \quad (\text{Equação 8})$$

Em condições fotoestacionárias,  $d[^1M^*]/dt = 0$ , a taxa da emissão de fluorescência passa a ser  $k_{FM}[^1M^*]$  e a eficiência quântica ( $q_{FM}$ ), que é a fração de moléculas excitadas que retornam ao estado fundamental  $S_0$  com emissão de fótons de fluorescência, é:

$$q_{FM} = \frac{k_{FM}[^1M^*]}{I_0} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM}} \quad (\text{Equação 9})$$

Fatores que afetam ambas as taxas constantes ( $k_{FM}$ ,  $k_{IM}$ ) podem alterar o rendimento quântico. Existem pelo menos quatro processos bimoleculares que geralmente competem com a emissão de fluorescência e assim, modificam as características de fluorescência<sup>13</sup>.

*i) Supressão colisional por impureza.* Se o sistema contém uma concentração  $[Q]$  de impurezas  $Q$ , colisões entre  $^1M^*$  e  $Q$  podem levar a supressão da espécie excitada  $^1M^*$  e o rendimento quântico de fluorescência é reduzido de  $q_{FM}$  para:

$$\phi_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM} + k_{QM}[Q]} \quad (\text{Equação 10})$$

*ii) Supressão por transferência de energia.* Se o sistema contém uma concentração molar  $[Y]$  de uma impureza aromática  $Y$ , da qual o primeiro estado eletrônico singlete excitado  $S_{1Y}$  encontra-se abaixo do  $^1M^*$ , um tipo adicional de

impureza supressora de  $^1M^*$  pode ocorrer devido à transferência de energia não-radiativa não colisional para Y. Com isso a equação de rendimento quântico de fluorescência pode ser descrito por<sup>13</sup>:

$$\phi_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM}+k_{IM}+k_{YM}[Y]} \quad (\text{Equação 11})$$

iii) *Supressão por concentração.* O aumento de concentração molar [ $^1M$ ] causa uma diminuição no rendimento quântico de fluorescência  $\phi_{FM}$ . Uma vez que este é um processo de difusão controlado por colisão, ele pode ser descrito por uma taxa  $k_{DM}$  resultando no termo adicional ( $-k_{DM} [^1M][^1M^*]$ ) da Equação 8, e a equação de rendimento é descrita por:

$$\phi_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM}+k_{IM}+k_{DM}[^1M]} \quad (\text{Equação 12})$$

iv) *migração radiativa.* Quando há uma sobreposição espectral entre os espectros de absorção e emissão de uma determinada molécula, pode haver a chamada autoabsorção de parte da fluorescência emitida. Isso corresponde à migração radiativa do estado excitado  $^1M^*$ . Este processo compete com a fluorescência observada e muda o tempo de vida (medido) e o rendimento quântico em relação aos verdadeiros (molecular) valores.

Para compreender melhor este último processo, considere um sistema com eficiência quântica  $q_{FM}$  e tempo de vida  $\tau_M$  no qual  $a$  é a probabilidade de autoabsorção de um fóton emitido, e assim  $(1-a)$  é a probabilidade de fótons escapados. Fótons são absorvidos e reemitidos com eficiência quântica  $q_{FM}$  e tempo de vida  $\tau_M$ . O rendimento quântico  $\phi_{FM}$  da fluorescência não reabsorvida (fluorescência que conseguiu escapar) é dada por<sup>13</sup>:

$$\phi_{FM} = q_{FM}(1-a)[1 + aq_{FM} + a^2q_{FM}^2 + \dots] = \frac{q_{FM}(1-a)}{1-aq_{FM}} \quad (\text{Equação 13})$$

Além de alterações no rendimento quântico, o aumento da concentração da espécie emissora facilita a formação de agregados, gerando outras mudanças nos espectros de fotoluminescência. A formação de agregados ocorre pela presença de nuvem de elétrons  $\pi$  delocalizados ao longo do composto aromático. Essas nuvens de

elétrons resultam em interações do tipo van der Waals, ou seja, de tipo coulombiano que, pela sua natureza, se traduzem em energias de ligação baixas, mas que devido à pequena distância entre os fluoróforos resultam muitas vezes em acoplamentos eletrônicos  $\pi$ - $\pi$ . Estes acoplamentos vão se refletir em alterações nos espectros de absorção e de emissão das espécies envolvidas<sup>14,55</sup>. Estas alterações espectroscópicas serão maiores quando acoplamentos fortes ocorrem. M. Kasha<sup>56</sup> desenvolveu o modelo excitônico para quantificar as perturbações espectrais resultantes destes acoplamentos. Este modelo utiliza teoria de perturbações para o cálculo das energias nos dímeros resultando no desdobramento do primeiro estado excitado do monômero em dois estados excitados para o dímero: um de energia mais alta ( $E_2$ ) e um de energia mais baixa ( $E_1$ ) que o estado excitado do monômero ( $E_M$ )<sup>57</sup>:

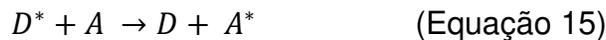
$$E_{1,2} = E_M + \Delta D \pm U \quad (\text{Equação 14})$$

sendo  $U$  a energia de interação dipolo-dipolo entre duas unidades monoméricas no dímero e  $\Delta D$  o termo referente as interações de van der Waals interatômica. A diferença de energia entre os dois estados excitados do dímero é  $\Delta E_{1,2} = 2U$ . Para o caso dos heterodímeros, ou dímeros mistos, o modelo de Kasha tem uma aplicabilidade muito limitada. Como foi anteriormente indicado, o desenvolvimento matemático deste modelo parte do pressuposto que as duas moléculas que interagem são iguais e, como tal, as suas autofunções de estado são também iguais. Este aspecto introduz simplificações matemáticas que permitem a obtenção de um modelo simples das perturbações espectrais resultantes da interação das orbitais moleculares. Se as moléculas envolvidas na interação forem bastante semelhantes em termos das suas estruturas e distribuição das suas orbitais  $\pi$ , algumas previsões e explicações sobre o seu comportamento espectral poderão ser feitas, mas em sistemas com moléculas muito diferentes este modelo não é capaz de fazer previsões<sup>55,56</sup>.

Outro importante processo que pode ocorrer devido à aproximação de espécies é a transferência ressonante de energia (RET) responsável pela supressão de luminescência. Este processo ocorre quando o espectro de emissão do fluoróforo (doador) se sobrepõe com o espectro de absorção de outra molécula, chamada de receptor<sup>14</sup>. O receptor não precisa ser fluorescente. É importante entender que o RET

não envolve emissão de luz pelo doador e, portanto, não há fóton intermediário neste processo. O doador e o receptor são acoplados por uma interação dipolo-dipolo<sup>20</sup>.

Em geral, os processos de transferência de energia podem ocorrer entre pares de cromóforos que possuem algumas peculiaridades tanto em solução quanto no estado sólido. Esses processos não se restringem aos sistemas idênticos. O FRET ocorre em uma única etapa envolvendo simultaneamente o doador ( $D$ ) e o receptor ( $A$ )<sup>14</sup>.



Neste processo ocorre uma supressão da emissão do doador, sendo que a máxima eficiência ocorre quando a frequência da oscilação no doador é igual a do receptor. Neste caso, o tempo de decaimento de fluorescência do doador diminui com o aumento da concentração do receptor<sup>13</sup>.

Para que haja essa transferência de energia não-radiativa, o par doador-receptor deve satisfazer alguns requisitos: *(i)* estar a uma distância específica um do outro; *(ii)* o momento de dipolo entre o doador (cromóforo excitado) e do receptor (molécula absorvedora) devem estar orientados de maneira adequada e *(iii)* deverá haver certa sobreposição das densidades de estados de fluorescência do doador com a de absorção do receptor. Dessa forma, este mecanismo de ressonância de quadrupolo (dipolo-dipolo) faz com que uma parcela da energia seja transferida do doador para o receptor e assim o doador volta ao seu estado fundamental  $S_0$  e o receptor é promovido ao estado eletrônico excitado.

Uma maneira de se determinar a eficiência ( $E$ ) do processo de transferência de energia é através das medidas do rendimento quântico ou da intensidade espectral na ausência ou na presença do receptor<sup>13</sup>.

$$E = 1 - \frac{F'_D}{F_D} \quad (\text{Equação 16})$$

sendo  $F'_D$  e  $F_D$  as intensidades de fluorescência do doador na presença e na ausência do receptor, respectivamente<sup>14</sup>.

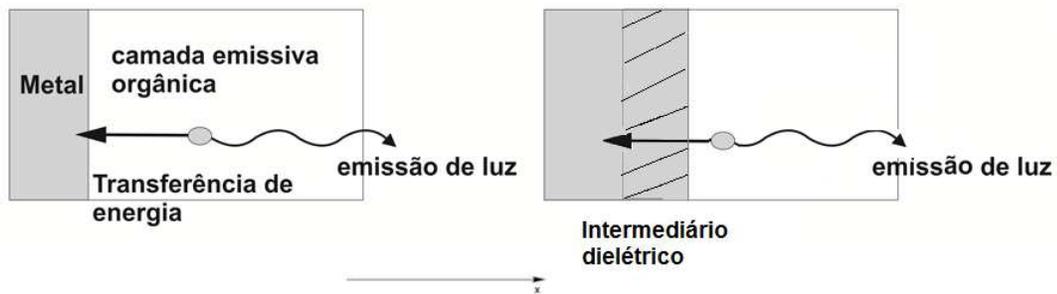
A teoria mais detalhada da transferência de energia eletrônica foi desenvolvida por Förster<sup>58</sup> em termos de um mecanismo de interação dipolo-dipolo ressonante. O

mecanismo de Förster envolve a transferência de ressonância indutiva em que o processo de excitação cria um campo elétrico em torno do doador, gerado pelos movimentos de cargas sobre ele. Conforme um receptor, um segundo oscilador, se aproxima, este é induzido a oscilar e, se oscila com frequência adequada, a energia do doador lhe é transferida. A máxima transferência de energia entre as espécies ocorre quando a frequência de oscilação do doador é semelhante à do receptor. Para ocorrer, é necessário, inicialmente, que as transições eletrônicas sofridas pelo receptor e pelo doador sejam permitidas e depois, que haja interações coulômbicas e de troca entre o receptor e o doador, sendo que o termo de maior importância para as interações de Coulomb é o de contribuição da interação dipolo-dipolo, que é dependente da distância inter-espécies por um fator de  $R^{-3}$ , o que leva a uma probabilidade de ocorrência da transferência energética proporcional ao quadrado da distância, ou  $R^{-6}$ . Este processo de transferência de energia não-radiativa é um dos mecanismos responsáveis pela supressão excitônica de fluoróforos em interface com metais. Este assunto é de extrema importância, uma vez que eletrodos metálicos são usados nos PLEDS para injetar cargas que, sequencialmente, formam os éxcitons, como visto no tópico 1.1. A supressão por transferência de energia na interface polímero-metal é responsável por uma diminuição na eficiência do PLED<sup>59</sup>. Para alguns derivados de PPV foi, por exemplo, demonstrado que tanto a PL quanto a EL do polímero são fortemente suprimidas com uma distância típica de 20 nm das interfaces de ouro ou alumínio<sup>59</sup>. Este assunto será melhor discutido no tópico seguinte.

## **1.5 Efeitos de interface polímero-metal**

O efeito de interface polímero-metal ocorre por no mínimo dois diferentes mecanismos. O primeiro é o processo de supressão de luminescência<sup>60</sup>; o segundo mecanismo chamado efeito plasmônico, surge da propagação de ondas eletromagnéticas ao longo da superfície condutora de materiais metálicos<sup>61</sup> pode produzir um aumento na intensidade, pelo aumento da taxa de decaimento radiativa intrínseca do fluoróforo.

A supressão na interface do material emissor com o metal é governada pelo balanço de dois processos. Primeiramente, a energia do polímero excitado é transferida não-radiativamente para o metal via interações dipolo-dipolo de longo alcance. Esta transferência de energia para o metal levará a um gradiente de população de éxcitons próximo ao contato metálico. Como resultado, éxcitons irão difundir-se em direção à interface, o que aumenta ainda mais o processo de supressão, sendo este segundo chamado de difusão excitônica<sup>62</sup>. Para compreender estes processos, considere a formação de éxcitons na camada emissiva de espessura  $d$  em contato com a fronteira metálica (Figura 5). Este contato pode ser direto ou através de algum material dielétrico intermediário de espessura  $d_{int}$  colocado entre o metal e a camada emissiva. A distância entre o material emissor e o metal é representada pela coordenada transversal  $x$ <sup>63</sup>.



**Figura 5:** Camada emissiva de um OLED em contato com metal (a) diretamente (b) através de uma camada intermediária. As setas indicam os canais de decaimento do éxciton.

A evolução dos éxcitons localizados no fluoróforo  $i$  pode ser descrita pela equação da taxa da probabilidade de “sobrevivência”  $P_i$ .

$$\frac{dP_i}{dt} = -rP_i - r_{em}P_i + s \quad (\text{Equação 17})$$

sendo as taxas de decaimento radiativo e de supressão devido ao metal denotadas por  $r$  e  $r_{em}$  respectivamente, e  $s$  representa a fonte externa geradora de éxcitons por fotoexcitação ou pela combinação do par elétron-buraco por eletroluminescência. Considerando-se a fotoexcitação, o termo  $s$  é independente de  $x$ , enquanto para eletroexcitação ele depende da localização onde ocorrerá a recombinação de elétrons e buracos. A dependência de  $x$  na taxa de decaimento não-radiativa  $r_{me}$  foi estudada por

Chance e colaboradores<sup>64</sup> sendo desenvolvida uma expressão geral dentro da teoria clássica de reflexão de luz. De acordo com o formalismo utilizado, a taxa de decaimento da molécula excitada pode ser separada em uma componente radiativa e outra não-radiativa, a última correspondendo a taxa de transferência para o metal. A taxa de decaimento não-radiativa do material emissor em frente à interface metálica apresenta uma dependência com a distância entre a espécie emissiva e o metal ( $x$ ) conforme mostra a equação abaixo<sup>63</sup>.

$$r_{me} = \frac{1}{\tau_{\infty}} \frac{x_0^3}{x^3} \quad (\text{Equação 18})$$

sendo,  $\tau_{\infty}$  o tempo de vida intrínseco do éxciton e  $x_0$  a distância característica da transferência de energia cuja expressão analítica é dada por<sup>64</sup>.

$$x_0^3 = \frac{3}{32} \frac{\lambda^3 \kappa}{\pi^3 n_1} \frac{n_2 k_2}{(n_1^2 + n_2^2 - k_2^2)^2 + 4n_2^2 k_2^2} \quad (\text{Equação 19})$$

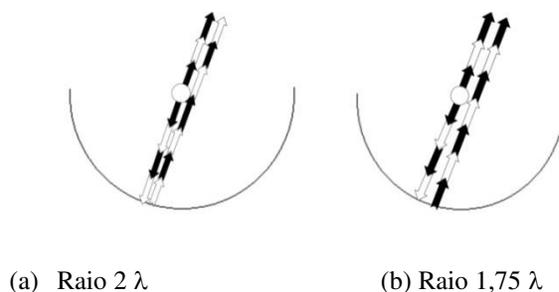
sendo  $\lambda$  comprimento de onda ressonante e  $\kappa$  o fator geométrico variando com a orientação da molécula com respeito ao metal (1 para dipolo horizontal, 2 para vertical e 4/3 para dipolos orientados aleatoriamente);  $n_1$  é o índice de refração do meio, enquanto  $n_2 + ik_2$  representam o índice de refração complexo do metal com a parte imaginária  $k_2$  responsável pela energia de absorção.

Espécies emissoras separadas do metal por uma distância maior que  $x_0$  decaem, em sua maior parte, radiativamente, enquanto fluoróforos com distâncias menores transferem suas energias para o metal. As versões quântica e clássica de transferência de energia de excitação desenvolvidas por Förster, conforme já detalhado no item anterior, conduzem para o mesmo resultado<sup>55,64</sup>.

Além do processo de transferência de energia, o efeito de interferência também deve ser considerado neste tipo de sistema. Para demonstrar a modificação da taxa de decaimento radiativo por este efeito, vamos considerar a radiação de um dipolo elétrico oscilante (uma molécula excitada) no centro de um espelho esférico (Figura 6).

Nesta configuração parte da radiação emitida se propaga para fora da amostra e outra parte se propaga na direção do metal onde sofre reflexão e mudança de fase. Ao propagar do dipolo emissor até a interface e voltar, a radiação sofre um atraso de

femtosegundos ( $t=2nd/c$ , onde  $n$  é o índice de refração e  $c$  a velocidade da luz no meio com espessura  $d$ ). Neste caso, duas situações podem ocorrer<sup>65</sup>.



**Figura 6:** Radiação das moléculas excitados em frente a um espelho metálico<sup>65</sup>.

Na primeira situação, o dipolo pode sofrer a perturbação do campo oscilante resultante dentro do tempo de decaimento radiativo da ordem de 100 ps, como no caso de um oscilador clássico amortecido, porém forçado por uma radiação de mesma frequência. Dependendo da radiação incidente, ou seja, da distância entre o dipolo e o metal, o tempo de vida do estado excitado da molécula perturbada pode aumentar ou diminuir<sup>66</sup>. Na segunda situação, a radiação refletida sofre interferência com a própria radiação emitida para fora da amostra, porém sem perturbar o dipolo oscilante. As duas situações acima, porém, não podem ser diferenciadas em um experimento de luminescência, pois, ambas dependem igualmente do atraso entre os feixes propagados.

Se o raio do espelho for, por exemplo,  $1,75 \lambda$  (Figura 6 b), interferência construtiva das ondas direta e refletida ocorrerá em todas as direções do espaço acima da espécie emissora. Uma vez que a intensidade de radiação é proporcional ao quadrado da amplitude, a probabilidade de radiação é quatro vezes maior que aquela sem o espelho. Isso significa que o tempo de decaimento do fluoróforo no centro do espelho será metade do tempo de decaimento da molécula no espaço livre (assumindo que não há competição de processos de desativação não-radiativa). Por outro lado, se o raio da esfera metálica é, por exemplo,  $2 \lambda$  (Figura 6 a), os feixes direto e refletido interferem destrutivamente e assim, a molécula excitada não poderá emitir (tempo de decaimento infinito)<sup>65,66</sup>.

Da mesma maneira mostrada para espelhos esféricos, o tempo de decaimento é afetado por um espelho plano (que pode ser um eletrodo, no caso de dispositivos). De forma analítica, a dependência do tempo de decaimento  $\tau$  com a distância  $d$  do espelho foi proposta por Drexhage e colaboradores<sup>67</sup>:

- Eixo do oscilador dipolo elétrico perpendicular ao espelho

$$\frac{\tau_{\perp}}{\tau_{\infty}} = \left[ 1 - \frac{3}{2} \int_0^1 \rho_{\parallel}(u)(1-u^2) \cos(xu - \delta_{\parallel}(u)) du \right]^{-1} \quad (\text{Equação 20})$$

- Eixo do oscilador dipolo elétrico paralelo ao espelho

$$\frac{\tau_{\parallel}}{\tau_{\infty}} = \left[ 1 + \frac{3}{4} \int_0^1 \rho_{\perp}(u) \cos(xu - \delta_{\perp}(u)) + \rho_{\parallel}(u)u^2 \cos(xu - \delta_{\parallel}(u)) du \right]^{-1} \quad (\text{Equação 21})$$

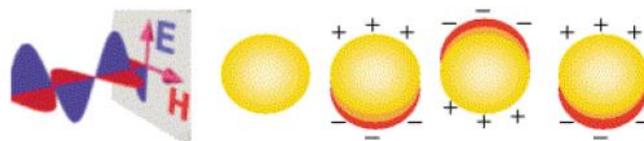
sendo,  $x = 4\pi nd/\lambda$ ;  $u$  é o cosseno do ângulo incidente;  $\rho_{\perp}, \rho_{\parallel}$  - coeficientes de reflexão do espelho,  $\delta_{\perp}, \delta_{\parallel}$  - mudanças de fase na reflexão pelo espelho.

Se o momento de dipolo não tem orientação preferencial, o tempo de decaimento esperado  $\tau_a$  é dado pela média<sup>67</sup>:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{2}{3} \frac{1}{\tau_{\parallel}} + \frac{1}{3} \frac{1}{\tau_{\perp}} \quad (\text{Equação 22})$$

Existe uma faixa de distância para que ocorra a perturbação ocasionada pelo campo de radiação refletido pelo metal no caso da interação com o espelho plano: os fluoróforos devem estar localizados a uma distância do metal da ordem do comprimento de onda da emissão, ou  $d \sim \lambda_{em}$ . A distâncias mais longas, o tempo de decaimento tenderá ao tempo de decaimento do fluoróforo sem a presença do metal ( $\tau \rightarrow \tau_{\infty}$ )<sup>68</sup> e a distâncias mais curtas ( $d < \lambda_{em}$ ), ocorre transferência de energia da molécula excitada para a camada metálica<sup>65</sup>, como visto anteriormente.

O processo responsável pelo aumento de intensidade, que é visto em alguns casos de fluoróforos perto de metal, se deve ao chamado efeito plasmônico. Este efeito surge quando um campo elétrico incidente induz oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, de maneira que todos os elétrons confinados fiquem submetidos ao mesmo campo em um dado intervalo de tempo<sup>69</sup>. Com isso, o movimento da nuvem eletrônica sob a influência do campo elétrico leva a uma separação dipolar de cargas na superfície da partícula, como mostra a Figura 7:



**Figura 7:** Esquema ilustrativo de interação de uma radiação eletromagnética com uma nanoesfera metálica. Um dipolo é induzido, o qual oscila em fase com o campo elétrico da radiação incidente<sup>70</sup>.

Quando as partículas são iluminadas em comprimento de onda dentro da faixa de ressonância do plasmon, há um aumento da intensidade do campo próximo à superfície do metal que é muito maior que a intensidade da onda que a excitou. Esse campo é altamente dependente da forma, da dimensão, da proximidade e da magnitude do acoplamento entre os plasmons das partículas adjacentes<sup>71</sup>.

Um fluoróforo no estado eletrônico excitado também pode interagir com um colóide metálico próximo gerando plasmons. O fluoróforo gerador de plasmons pode então, irradiar no campo distante e criar emissões observáveis<sup>65</sup>. Esta emissão ocorre rapidamente o que origina uma diminuição no tempo de decaimento. A presença do metal também aumenta a absorção de luz pelo material emissor, gerando um número maior de éxcitons. Isso ocorre porque colóides metálicos, que interagem fortemente com a luz incidente, possuem coeficiente de extinção molar que pode ser  $10^5$  maior que o fluoróforo<sup>72</sup>. Desta maneira, o uso de fluoróforos próximos a partículas metálicas oferece a oportunidade de utilizar o alto coeficiente de extinção molar efetivo das partículas.

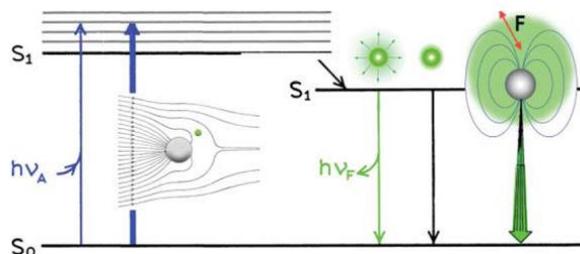
Uma vez que o espectro de emissão do fluoróforo próximo do metal permanece o mesmo, não fica claro qual espécie está emitindo já que o tempo de vida é diminuído. A taxa de decaimento relativamente rápida do plasmon, tipicamente próximo de  $50 \text{ fs}$ <sup>73</sup>, faz parecer, considerando apenas o tempo de vida, que o metal é que está emitindo; e a emissão típica do fluoróforo faz parecer que este é o responsável pela emissão. Por isso, é melhor pensar no complexo fluoróforo-metal com espécie emissora, já que esta emissão tem propriedades tanto do fluoróforo quanto do metal.

A descrição dos processos físicos de fluoróforo interagindo com metal é um tópico complexo e não é possível apresentar a completa teoria de eletromagnetismo neste item. No entanto, o efeito do metal pode ser explicado sob a perspectiva do fluoróforo. O aumento do rendimento quântico observado para este sistema pode ser explicado pelo aumento da taxa de decaimento radiativo. Em experimentos de fluorescência clássica, mudanças no tempo de vida e rendimento quântico de determinado fluoróforo ocorrem devido às mudanças nas taxas de decaimento não radiativo ( $k_{IM}$ ), as quais resultam de mudanças do meio do fluoróforo, como a presença de supressores ou ocorrência de FRET. Neste caso, ambos os valores de rendimento quântico e tempo de vida aumentam, ou ambos diminuem, mas a alteração não ocorre em sentidos opostos. No entanto, mudanças espectrais únicas são possíveis para fluoróforos perto de partículas ou superfícies metálicas<sup>60</sup>. Presumidamente, a taxa de decaimento radiativo próximo ao metal aumenta e dada por  $k_{FM} + k_{MP}$ , sendo  $k_{MP}$  a taxa adicional devido ao metal (Figura 8). O rendimento quântico próximo ao metal então se torna:

$$q_{mp} = \frac{k_{FM} + k_M}{k_{FM} + k_M + k_{IM}} \quad (\text{Equação 23})$$

e o tempo de decaimento é dado por:

$$\tau_{mp} = 1/(k_{FM} + k_{MP} + k_{IM}) \quad (\text{Equação 24})$$



**Figura 8:** Diagrama de Jablonski modificado que inclui as interações entre fluoróforo-metal com ocorrência de efeito plasmônico. As setas mais espessas representam um aumento na taxa de excitação e emissão<sup>76</sup>.

Apesar de alguns estudos mostrarem a possibilidade de ocorrer efeito plasmônico em superfícies metálicas de alumínio<sup>74,75</sup>, o fenômeno mais aceito para materiais

luminescentes em contato com um filme metálico de alumínio (configuração adquirida por alguns PLEDs) é a supressão de luminescência ocasionada na interface, que, diferentemente do efeito plasmônico, diminui o rendimento quântico de luminescência. A supressão ou aumento de fluorescência depende em sua maior parte da distância e geometria do metal<sup>76</sup>.

## 1.6 Fotoluminescência dinâmica

Como dito anteriormente, existem dois tipos de condições de excitação, a fotoestacionária e a transiente. Os processos que ocorrem com resolução temporal, que corresponde à situação em que a excitação se dá a  $t = 0$ , por um pulso de luz de duração muito curta, produz uma concentração inicial  $[^1M^*]_0$  de moléculas excitadas<sup>13</sup>. Estas moléculas excitadas retornam para o estado  $S_0$ , tanto radiativamente como não radiativamente. A taxa de “desaparecimento” do estado excitado é representada pela seguinte equação diferencial<sup>13</sup>.

$$\frac{d[^1M^*]}{dt} = -(k_{FM} + k_{IM})[^1M^*] \quad (\text{Equação 25})$$

A integral desta equação resulta na evolução temporal da concentração de moléculas excitadas  $[^1M^*]$ <sup>13</sup>.

$$[^1M^*] = [^1M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \quad (\text{Equação 26})$$

em que:

$$\tau_M = 1/k_M = 1/(k_{FM} + k_{IM}) \quad (\text{Equação 27})$$

e é definido como o tempo de vida da fluorescência molecular.

A intensidade de fluorescência ( $i_M$ ) é definida como a quantidade de fótons (em mol, ou equivalente em Einstein; 1 einstein = 1 mol de fótons) emitidos por unidade de tempo (s). Esta intensidade em um tempo  $t$  depois da excitação feita por um pulso de luz muito curto no tempo 0 é proporcional, em qualquer momento, a concentração

instantânea de moléculas que permanecem no estado excitado [ $^1M^*$ ]. A função de resposta fluorescente é, então, dada por:

$$i_M(t) = k_{FM}[^1M^*]/[^1M] = k_{FM}e^{-k_M t} = k_{FM}e^{-t/\tau_M} \quad (\text{Equação 28})$$

Integrando a intensidade de fluorescência total, obtém-se (de acordo com a Equação 9):

$$q_{FM} = \int_0^\infty i_M(t)dt = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM}} \quad (\text{Equação 29})$$

Com isso, é possível obter a seguinte relação entre os parâmetros básicos de fluorescência<sup>13</sup>.

$$q_{FM} = \frac{k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM}} = \frac{\tau_M}{\tau_{FM}} = k_{FM} \tau_M \quad (\text{Equação 30})$$

em que  $\tau_{FM}$  é o tempo de decaimento radiativo, definido como o recíproco da probabilidade da transição radiativa,  $k_{FM}$ :

$$\tau_{FM} = 1/k_{FM} \quad (\text{Equação 31})$$

Para se determinar experimentalmente o tempo de decaimento de uma amostra, medidas com resolução temporal podem ser realizadas usando a técnica *Time-Correlated Single Photon Counting* (TCSPC), que é baseada na contagem dos fótons emitidos pela amostra excitada, com correlação temporal em relação ao pulso de excitação. Neste método, a amostra é excitada por uma fonte de luz pulsada de alta frequência<sup>14</sup>. O sinal proveniente do pulso é capturado por um detetor de resposta rápida, que inicia uma rampa de voltagem que é relacionada à intensidade do sinal captado. Quando o primeiro fóton proveniente da fluorescência da amostra é detectado a rampa é desligada. É então, criado um pulso de saída, cuja carga é proporcional ao intervalo de tempo entre os sinais inicial e final. Esta rampa de voltagem é convertida em canais com divisões em unidade de tempo por um analisador multicanal e, após uma série de contagens, o analisador cria um histograma de probabilidade que relaciona contagens versus tempo decorrido. O histograma obtido representa a intensidade do decaimento da amostra<sup>14,77</sup>.

A intensidade do decaimento obtida é uma convolução com a função do pulso de excitação. Existe, portanto, três curvas tipicamente associadas com a intensidade do

decaimento: a curva medida  $N(t_k)$ , a resposta do instrumento  $L(t_k)$ , e o decaimento calculado  $N_c(t_k)$ . Estas funções estão em termos de tempos discretos ( $t_k$ ) porque os fótons contados são coletados dentro de cada canal com tempo ( $t_k$ ) e largura ( $\Delta t$ ) conhecidos.

Considerando-se o pulso de excitação como sendo o resultado da soma de uma série de funções  $\delta$  com diferentes amplitudes, cada uma dessas funções  $\delta$  excita uma resposta de impulso da amostra com uma intensidade proporcional à altura da função  $\delta$ . A função obtida experimentalmente,  $N(t_k)$ , é então a soma de todos estes decaimentos exponenciais, com diferentes amplitudes e tempos. Matematicamente, o conceito de convolução pode ser expresso como mostra a Equação 32. Cada função  $\delta$  de excitação excita um impulso de resposta no tempo  $t_k$ :

$$I_k(t) = L(t_k)I(t - t_k)\Delta t \quad (t > t_k) \quad (\text{Equação 32})$$

A amplitude da função do impulso de resposta excitado no tempo  $t_k$  é proporcional à intensidade de excitação  $L(t_k)$  ocorrendo ao mesmo tempo. O termo  $(t - t_k)$  é necessário porque a resposta do impulso se inicia a  $t = t_k$ , já que a emissão não existe antes do processo de excitação. A curva de decaimento obtida experimentalmente é resultado da soma das respostas dos impulsos, criados por todas as funções  $\delta$  do pulso de excitação que ocorrem até  $t_k$ :

$$N(t_k) = \sum_{t=0}^{t=t_k} L(t_k)I(t - t_k)\Delta t \quad (\text{Equação 33})$$

Esta relação pode ser escrita como uma integral, a  $\Delta t$  muito pequenos. O que é importante deste tratamento é notar que novas intensidades de decaimento são criadas na amostra desde que não haja uma intensidade diferente de zero.

O decaimento calculado, por sua vez, pode ser obtido por alguns modelos, como o modelo multiexponencial, no qual se assume a intensidade do sinal como sendo a soma de decaimentos monoexponenciais individuais.

$$I(t) = \sum_{i=1}^n B_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{Equação 34})$$

sendo  $\tau_i$  os tempos de decaimento,  $B_i$  a amplitude das componentes no tempo  $t = 0$  (ou seja, a porcentagem relativa de cada componente) e  $n$  é o número de tempos de decaimento.

Outra função que pode ser utilizada na análise das distribuições de tempo de vida é a exponencial estendida também chamada de exponencial de Kohlrausch. Este tratamento recebe este nome, pois foi usada pela primeira vez por Rudolph Kohlrausch para descrever a evolução temporal de espécies fora do equilíbrio. Em sistemas luminescentes a exponencial tem sido usada para descrever processos de decaimento na presença de transferência de energia<sup>78</sup>.

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta\right] \quad (\text{Equação 35})$$

sendo  $I_0$  a intensidade no tempo  $t = 0$ ,  $\beta$  o parâmetro que pode ser relacionado a dinâmica e dimensionalidade da transferência de excitação, sendo  $0 \leq \beta \leq 1$ , e  $\tau_0$  é a constante do tempo de decaimento específica para cada sistema. No campo da luminescência molecular, a (Equação 35 tem sido a base de vários modelos de supressão de luminescência, chamada de supressão de contato controlado por difusão<sup>79</sup>, sendo  $\beta = 1/2$ , e a transferência ressonante de energia sem difusão, pelo mecanismo de dipolo-dipolo, com  $\beta = 1/6, 1/3$  e  $1/2$  para sistema uni, bi ou tridimensionais respectivamente<sup>78</sup>. Outros valores racionais de  $\beta$  são obtidos para diferentes interações de multipolos, por exemplo,  $\beta = 3/8, 3/10$ , para mecanismos de dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo em três dimensões<sup>78</sup>.

FRET entre cromóforos doadores e aceptores ligados à cadeia polimérica tem sido usado como ferramenta no estudo da estrutura e dinâmica do polímero. A teoria mostra<sup>80</sup> que a cinética de supressão do doador luminescente e a cinética de despolarização da luminescência em cadeias poliméricas exibem uma dependência temporal de Kohlrausch, onde o parâmetro  $\beta$  da Equação 35 depende do mecanismo de FRET, do tipo de cromóforo ligado (no final da cadeia polimérica ou distribuído aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica), e do modelo de cadeia polimérica considerado (Gaussiana ou cadeia *self-avoiding*). A lei de decaimento de Kohlrausch é

conveniente com uma função de ajuste, mesmo na ausência de um modelo, dado que ela permite aferir em um único caminho de desvio para o canônico comportamento exponencial simples através do parâmetro  $\beta$ <sup>78</sup>. A exponencial estendida pode também ser aplicada a decaimentos de sólidos orgânicos desordenados ou ordenados e nanoclusters de semicondutores<sup>81</sup>.

Para se obter parâmetros que são capazes de vincular os dados do decaimento com o decaimento calculado teoricamente podemos usar o método dos mínimos quadrados. Em qualquer análise de mínimos quadrados, primeiramente se define um modelo que descreva os dados a serem tratados. A equivalência entre estas curvas é obtida, minimizando-se a parâmetro de correspondência  $\chi^2$ , que é descrito pela expressão:

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k^2} [N(t_k) - N_c(t_k)]^2 = \sum_{k=1}^n \frac{N(t_k) - N_c(t_k)}{N(t_k)} \quad (\text{Equação 36})$$

com n sendo o número de canais usados na análise e  $\sigma_k^2$  sendo o desvio padrão de cada ponto. O valor de  $\chi^2$  é a soma dos desvios-padrão entre os valores medidos ( $N(t_k)$ ) e os valores esperados ( $N_c(t_k)$ ). Este parâmetro é dependente do número de pontos que são analisados e por isso não é conveniente avaliá-los. Usa-se então, o valor reduzido de  $\chi^2$  que é obtido da relação:

$$\chi_R^2 = \chi^2 / (n - p) \quad (\text{Equação 37})$$

sendo n é o número de pontos, p é o número de parâmetros de ajuste e a diferença entre eles representa o grau de liberdade. Se apenas erros aleatórios contribuem com  $\chi_R^2$ , então seu valor deve estar próximo à unidade. Isto porque o  $\chi^2$  médio por número de pontos deve estar em torno de 1 e geralmente o número de pontos (n) é muito maior que o número de parâmetros (p). Valores de  $\chi_R^2$  acima de 1,2 são considerados significativos. Valores menores que 1,2 devem ser interpretados com atenção, avaliando-se as características do sistema. Em geral, para erros sistemáticos, o valor de  $\chi_R^2$  não decresce significativamente quando se usa um modelo mais complexo e isso reflete a baixa qualidade dos dados<sup>13,14</sup>.

## 1.7 Dependência da fotoluminescência com a temperatura

O efeito mais evidente da influência da temperatura na resposta óptica de um fluoróforo é a diminuição da intensidade da fluorescência conforme a temperatura do sistema aumenta. Como este efeito depende de propriedades intrínsecas à constituição eletrônica da molécula, bem como a propriedades do meio em que se encontra e do modo como se dão as interações intermoleculares, é necessário compreender como ocorrem os processos de desativação radiativa e não-radiativa da molécula excitada, as características e as formas de interação dominantes no sistema e os processos de relaxação sofridos pelo solvente quando a temperatura é aumentada<sup>77</sup>.

O solvente se torna viscoso em temperaturas baixas, e o tempo da reorientação das moléculas de solvente ao redor do fluoróforo aumenta. No instante da excitação, a molécula, em equilíbrio com o solvente, se encontra em um estado de Franck-Condon específico. A baixas temperaturas, numa situação em que o solvente relaxa com uma velocidade  $k_S$ , esta relaxação ocorre a uma taxa muito menor que a ocorrência da emissão, pela molécula, da energia armazenada durante a excitação. Esta emissão ocorre a partir de um estado não relaxado de Franck-Condon. No entanto, se a relaxação do solvente é muito mais rápida que a emissão do fluoróforo, a emissão será observada a partir de um estado relaxado. O espectro de fluorescência resultante em cada uma das situações será distinto. No caso de a emissão ocorrer na situação em que o solvente se mantém rígido e a cavidade onde se encontra a molécula fluorescente não se reorganiza para acomodar a molécula excitada, a transição eletrônica ocorrerá a partir de um estado não relaxado ou um estado de maior energia, produzindo um espectro mais estreito e deslocado para comprimentos de onda menores. Quando a fluorescência ocorre mais lentamente que a reorientação das moléculas de solvente ao redor da molécula excitada, energia de excitação é transferida por vários processos não-radiativos para a cavidade e a molécula atinge um estado relaxado de onde parte a emissão. O espectro resultante neste caso será deslocado para comprimentos de onda maiores, já que energia é transferida para o meio, levando a molécula a um estado de menor energia. A uma temperatura intermediária, em que os

processos de relaxação do solvente e o de emissão do fluoróforo estão na mesma ordem de grandeza, ambos os processos ocorrem ao mesmo tempo e o espectro de fluorescência que se observa é frequentemente um espectro intermediário e mais alargado por conter contribuições dos estados relaxado e não relaxado<sup>14</sup>. A intensidade de fluorescência também é dependente da temperatura do sistema. A luminescência total de certo cromóforo é determinada por diversos processos radiativos e não radiativos que ocorrem dependente ou independentemente da temperatura do sistema. Se a emissão de fluorescência, processo radiativo que parte do estado singlete S, é determinada por uma constante de velocidade  $k_{FM}$ , o rendimento quântico é dado pela relação<sup>13,77</sup>:

$$\phi_F = k_{FM} / (k_{FM} + k_{IM} + k_{PT} + k_{IM}^T + k_{PT}^T) \quad (\text{Equação 38})$$

em que:  $k_{FM}$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado singlete, independente da temperatura;  $k_{IM}$  é a constante de velocidade para a desativação não- radiativa do estado singlete, independente da temperatura;  $k_{IM}^T$  é a constante de velocidade para a desativação não-radiativa do estado singlete, dependente da temperatura;  $k_{PT}$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado triplete, independente da temperatura;  $k_{PT}^T$  é a constante de velocidade para a desativação radiativa do estado triplete, dependente da temperatura.

A intensidade de fluorescência é dada, portanto, por:

$$I_F = k_l I_0 \phi_F \quad (\text{Equação 39})$$

sendo  $I_0$  a intensidade da luz de excitação e  $k_l$  é uma constante de proporcionalidade. Em temperaturas baixas, os processos dependentes da temperatura são pouco importantes e a  $I_{F0}$  é dada em função apenas dos processos independentes da temperatura:

$$I_{F0} = \frac{k_l I_0 k_{FM}}{k_{FM} + k_{IM} + k_{PT}} \quad (\text{Equação 40})$$

É obtida assim, uma relação que determina a redução na intensidade da fluorescência como aumento da temperatura<sup>82</sup>:

$$\left(\frac{I_{F0}}{I_F}\right) - 1 = (k_{IM}^T + k_{PT}^T)/(k_{FM} + k_{IM} + k_{PT}) \quad (\text{Equação 41})$$

Assumindo-se que  $k_{IM}$  e  $k_{PT}^T$  são determinadas pela relação de Arrhenius para a energia de ativação de um processo,  $A \exp(-E_a/RT)$ , a construção de um gráfico de  $\ln(I_{F0}/I_F) - 1$  vs  $1/T$  fornecerá uma linha reta se  $k_{IM}^T$  ou  $k_{PT}^T$  são insignificantes ou caso as energias de ativação ( $E_a$ ) para cada processo forem iguais. Deste modo, a energia de ativação para os processos não-radiativos, dependentes da temperatura, pode ser encontrada pelo coeficiente angular da curva obtida. Se, no entanto,  $k_{IM}^T$  e  $k_{PT}^T$  são ambos relevantes e possuem distintos valores de energia de ativação, então a curva obtida apresentará uma curvatura diferente.

Além da intensidade, outros parâmetros fotofísicos podem apresentar dependência com a temperatura como a largura a meia altura e a energia da banda 0-0.

A largura à meia altura (FWHM) da transição puramente eletrônica 0-0 de um material emissor pode aumentar devido a dois fatores: (1) *alargamento inomogêneo* que surge de diferentes regiões cibotáticas (em que se observa ordem local) nas quais encontra-se inserido o fluoróforo disperso na matriz polimérica<sup>83</sup> (quanto mais desordenado o sistema, mais variadas serão as regiões cibotáticas e mais alargado será o espectro de fluorescência da espécie emissora)<sup>20</sup>; (2) na ausência de processos de transferência de energia, uma contribuição “*homogênea*” do alargamento espectral resulta da relaxação da população do fluoróforo no estado excitado. Isso depende do tempo de vida dos estados excitados, da difusão espectral e das taxas dos processos de relaxação rotacional ou conformacional, e ocorre devido, principalmente, à interação dos elétrons com fônons. O alargamento homogêneo é muito comum com fluoróforos presentes em matrizes poliméricas quando a excitação leva a uma larga mudança na distribuição de carga ou conformação do fluoróforo<sup>82</sup>.

Alargamento inomogêneo tem magnitude maior que o homogêneo em sólidos a baixas temperaturas, e depende fracamente da temperatura se as interações configuracionais entre o fluoróforo e as regiões cibotáticas da matriz não se alteram em períodos de tempo que sejam mais longos que o tempo de vida da molécula excitada.

Larguras à meia altura (FWHM) pequenas são observadas a temperaturas baixas, nas quais a estrutura está congelada e, em geral, esta é a mais importante contribuição do alargamento espectral<sup>83</sup>. Em resumo, duas classes de alargamento ocorrem em polímeros: uma é devido à distribuição estática e heterogênea das cadeias ao redor do fluoróforo ( $\Gamma$  inhomogêneo) e tem uma maior contribuição em baixas temperaturas; outra surge de flutuações que ocorrem durante o tempo de vida do estado excitado e a partir da relaxação estrutural do meio que ocorre devido principalmente à interação dos elétrons com fônons ( $\Gamma$  homogêneo). Quando a resolução temporal de um experimento é mais rápida que o tempo de vida do estado emissor, a difusão espectral que produz o alargamento espectral pode ser compreendida<sup>82,84</sup>.

O aumento monotônico do alargamento homogêneo com a elevação de temperatura acontece se não ocorrer transição de fase da matriz<sup>83,85</sup>. Nas temperaturas de transição de fase, além da contribuição do alargamento homogêneo, o inhomogêneo volta a ser importante como resultado da maior liberdade de movimento dos segmentos da cadeia polimérica. O alargamento homogêneo em materiais vítreos segue a equação:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + AT^\alpha \quad (\text{Equação 42})$$

sendo  $\Gamma_0$  o alargamento a 0 K, e A e  $\alpha$  parâmetros de ajuste. Para muitos polímeros, a dependência do alargamento homogêneo com a temperatura causado por uma difusão espectral segue a Equação 42 com  $T^{1,3}$  em temperaturas abaixo de 20 K<sup>86</sup>.

Outro parâmetro que depende da temperatura é a posição da banda de emissão. A dependência da posição da banda de fotoluminescência ( $E_{00}$ ) com a temperatura pode sofrer variações para o azul ou vermelho do espectro como consequência da redistribuição das energias do éxciton pelas interações elétron-fônon, as quais ativam energias de modos ópticos e acústicos<sup>83,87</sup>:

$$E_{00}(T) - E_{00}(T = 0 \text{ K}) = -\frac{2a}{\exp(\frac{\theta}{T}) - 1} \quad (\text{Equação 43})$$

sendo  $E_{00}(T = 0 \text{ K})$  a energia a 0 K,  $\theta$  a média de temperatura de fônon e  $a$  a magnitude da interação elétron-fônon. Parâmetro  $a$  contém a contribuição tanto acústica

quanto óptica de fônons. Valores altos de  $\theta$  indicam que os fônons ópticos estão desempenhando um papel mais importante no acoplamento elétron-fônon do que os fônons acústicos. Os fônons ópticos ocorrem devido aos modos de estiramento carbono-carbono das moléculas orgânicas aromáticas (modos longitudinais) ou movimentos torcionais e de flexão (modos transversais)<sup>88</sup>.

## **1.8 Correlação entre transições e relaxação de polímeros e fotoluminescência**

Os processos de relaxação que ocorrem em matrizes poliméricas consistem em transições determinadas por movimentações de porções ou segmentos de cadeia e, portanto, são influenciadas por fatores como a temperatura as interações inter e intramoleculares. Os processos de relaxação são classificados de acordo com a temperatura que se manifestam. A relaxação  $\gamma$  ocorre em temperaturas mais baixas e são associadas a movimentações de segmentos de cadeia de curto comprimento. A relaxação  $\beta$  ocorre em temperatura intermediária, sendo associada a segmentos móveis, como a cadeia lateral. Já a relaxação  $\alpha$  ocorre em mais alta temperatura e usualmente refere-se a relaxações de segmentos mais rígidos, como a cadeia principal<sup>89</sup>. No caso de polímeros amorfos usualmente associa-se a relaxação  $\alpha$  com a transição vítrea, pois neste caso, essa é a relaxação térmica de mais alta temperatura<sup>89</sup>.

Estas transições podem ser estudadas por métodos calorimétricos como a calorimetria diferencial de varredura, dilatométrica e análise dinâmico-mecânica, que são métodos que fornecem informações sobre as temperaturas de relaxação, baseadas na variação de volume do material com o aumento da temperatura ou do fluxo de calor, quando a temperatura de início de um processo de relaxação é atingida<sup>90</sup>. Além destes métodos térmicos, a aplicação da espectroscopia de luminescência no estudo de relaxação em polímeros vem sendo utilizada com algumas vantagens relacionadas com sua sensibilidade, o fato de ser não destrutiva e ao fato de serem disponíveis sondas

dentro de uma grande variedade de formas, tamanhos, solubilidades e propriedades fotofísicas e fotoquímicas.

Quando se trata de sistemas microheterogêneos, como matrizes poliméricas, a emissão de luminescência medida é resultado das emissões específicas da sonda em cada tipo de sítio hospedeiro na matriz (que alteram o espectro e dinâmica da emissão)<sup>91</sup>. Isso se deve ao fato de que em torno da sonda, as cadeias poliméricas vizinhas se organizam em um tipo de “gaiola dinâmica”, cujo tamanho e rigidez variam com a microestrutura do polímero. Por exemplo, quando o caminho preferencial de desativação das sondas fluorescentes ocorre por rotação interna da molécula-sonda, a redução de mobilidade causada pela rigidez do ambiente aumenta a eficiência de emissão de fluorescência e o tempo de vida no estado excitado<sup>92</sup>. Já que a mobilidade das sondas é fortemente dependente do tamanho, sondas maiores tendem a ser menos sensíveis a pequenas mudanças de volume livre que ocorrem quando a relaxação do polímero envolve segmentos curtos. A diminuição do volume livre produz aumento da intensidade de fluorescência.

Então é possível observar que não apenas informações sobre os processos de relaxação são obtidas através da técnica de fluorescência, como também informações sobre alterações de volume livre, polaridade da matriz, difusibilidade do cromóforo no interior do polímero e, portanto, informações sobre tamanhos e formas de microcavidades poliméricas e microviscosidade<sup>93</sup>.

Empregando as técnicas espectroscópicas, os processos de relaxação podem ser determinados através do acompanhamento da variação da intensidade de emissão com a temperatura. Assim, se a intensidade de fluorescência diminui segundo um mesmo mecanismo, com uma única energia de ativação, a construção de um gráfico relacionando a intensidade da fluorescência de uma amostra polimérica fixa, com excitação efetuada de maneira constante e espectros de fluorescência obtidos a diferentes temperaturas, deveria fornecer uma linha reta, com apenas um valor para o coeficiente angular. Como foi demonstrado no decorrer dos anos<sup>94,957</sup>, o resultado que se obtém deste tratamento é bastante diferente: uma curva com mudanças de inflexões em pontos determinados. E mesmo quando o composto emissor de luz que está

inserido no material polimérico é diferente, as mudanças nos pontos de inflexão ocorrem sempre às mesmas faixas de temperatura. Isso indica que a desativação de fluorescência também está ocorrendo por mecanismos outros, que não apenas unimoleculares, indicando que há uma interação entre a molécula fluorescente e o meio polimérico; as movimentações das cadeias poliméricas têm amplitude suficiente para que a resposta óptica do cromóforo nela dissolvido seja afetada; ou ainda que conforme o sistema atinge temperaturas em que processos de relaxação poliméricos mais importantes começam a ocorrer, a intensidade de fluorescência sofre uma queda mais importante, levando a uma mudança na inflexão da curva<sup>82,95</sup>.

Este método de determinação das temperaturas de relaxação térmica através de curvas de intensidade de luminescência *versus* temperatura será utilizado neste trabalho para os materiais estudados.

## 1.9 Transições de fase em filmes finos por PL

Medidas de transições de fase em filmes finos suportados têm sido realizadas por diversas técnicas, dentre elas elipsometria<sup>45,96</sup>, espectroscopia de relaxação dielétrica<sup>97</sup>, análise térmica local<sup>26</sup>, geração de segundo harmônico<sup>98</sup> e fluorescência<sup>99</sup>.

Medidas da intensidade de fluorescência de um cromóforo disperso em uma matriz polimérica foram usadas pela primeira vez para determinar o efeito da diminuição da espessura de filmes finos na temperatura de transição vítrea por Elliason e colaboradores<sup>100</sup>. Os valores de  $T_g$  foram encontrados através de curvas de intensidade de fluorescência em função da temperatura. Foi usado pireno como sonda fluorescente, que absorve fortemente no ultravioleta e fluoresce com alta eficiência, para estudar matrizes de poli(acrilatos).

Trabalhos posteriores<sup>99,101,102</sup> demonstraram que medidas de  $T_g$  de filmes finos, determinada por uma mudança de coeficiente angular na curva de intensidade de fluorescência dependente da temperatura, podem ser obtidas através de uma variedade de sondas fluorescente e também podem funcionar para diversos sistemas

poliméricos. Outro ponto a ser considerado, é que o uso da técnica de fluorescência em filmes finos permite uma investigação minuciosa do filme, o que não é facilmente realizado com técnicas como raios-X, refletividade, elipsometria e DSC, uma vez que, estas técnicas fornecem dados indicativos das propriedades como uma média espacial de todo o filme. Com sondas fluorescentes, no entanto, é possível investigar uma variedade de questões relacionadas ao efeito de confinamento, incluindo a distribuição da  $T_g$  presente através de toda espessura do polímero, sendo bastante útil para o estudo de filmes multicamadas. Para isso, usa-se a sonda fluorescente apenas na camada que se deseja estudar os processos de relaxação<sup>103</sup>. Além de sondas fluorescentes dispersas em matrizes poliméricas, materiais intrinsecamente fluorescentes ou contendo sondas ligadas covalentemente às suas estruturas fornecem bons resultados no estudo de relaxação térmica de filmes finos pela técnica de luminescência<sup>103</sup>.

A fotoluminescência pode ser também uma ferramenta bastante útil no estudo da influência do substrato nas temperaturas de relaxação em filmes finos. Isso porque uma das maiores dificuldades de se estudar o efeito do substrato nestes filmes é que a maioria dos métodos analisam o filme como um todo, como mencionado anteriormente. Com isso, não é possível quantificar e controlar a posição estudada com respeito ao substrato. Um método que tem a mais de 20 anos atraído atenção devido a sua capacidade de obtenção de uma média espacial e temporal é a espectroscopia de molécula única (*single molecule spectroscopy- SMS*). Assim, SMS é uma ferramenta ideal para o estudo de sistemas altamente heterogêneos como polímeros amorfos na forma de filmes finos<sup>104</sup>.

No que diz respeito ao estudo dos processos de relaxação do material por SMS, é possível se fazer o monitoramento molecular da reorientação da sonda ou o estudo de movimentos segmentais do polímero pela detecção de mudanças no tempo de decaimento de uma única molécula fluorescente (sonda)<sup>105</sup> dispersa na matriz de interesse. E estes estudos têm confirmado a existência de heterogeneidades na relaxação de sólidos vítreos. Um estudo feito por Oba<sup>106</sup> e colaboradores mostrou a dinâmica de relaxação dependente da posição de filme de poli (metacrilato de metila)

(PMMA) suportado com variação de espessura entre 20 e 110 nm. Eles encontraram que para cada filme há uma camada com alta mobilidade na superfície com espessura menor que 5 nm, que é independente da espessura total do filme. Existe também uma camada imóvel de menos de 5 nm na interface com o substrato. O tempo de relaxação dentro do filme não depende da posição onde é feita a medida ao longo de toda a espessura do filme e, além disso, não foi observado um gradiente do processo de relaxação indo da superfície para o substrato. Os resultados obtidos com os filmes de PMMA suportados indicam uma camada muito fina (possivelmente a interface) com uma abrupta mudança na dinâmica entre estas camadas e o espesso de filmes finos.

Os resultados recentes de Flier e colaboradores<sup>107</sup>, também obtidos por difusão medida para moléculas individuais, de filmes de PS suportado, ao contrário do obtido para o estudo do PMMA, foram interpretados em termos de gradiente de transição através do filme.

Neste trabalho com o uso de SMS, foi estudada a dinâmica de moléculas isoladas de perileno diimida em filmes finos de PS suportados. Os movimentos da sonda exibem significativa heterogeneidade com uma fração de moléculas imóveis desaparecendo gradualmente com o aumento da temperatura. A quantidade de moléculas imóveis também depende fortemente da espessura do filme. Em filmes mais finos, as moléculas se movimentam mais facilmente e mais gradualmente. Este comportamento pode ser qualitativamente explicado assumindo uma camada superficial, com  $T_g$  reduzida, na qual moléculas únicas são capazes de moverem-se mais rápido que no *espesso*.

Estudos anteriores feitos por luminescência em função da temperatura, já haviam mostrado para filmes de PS<sup>108</sup> e PMMA<sup>109</sup>, que a transição vítrea ou processos de relaxação mudam gradualmente da superfície ou substrato em direção ao interior do filme e que esta mudança gradual pode alcançar dezenas de nanômetros. Gradientes de  $T_g$  em escalas similares também têm sido encontrados para filmes de PS autossustentado<sup>39</sup>.

Podemos então concluir que o mapeamento da dinâmica local através de filmes finos pelo monitoramento da reorientação e da difusão espacial de uma única molécula

e estudos de luminescência em função da temperatura é ferramenta poderosa para o estudo de processos de relaxação de polímeros.

## Capítulo 2 – OBJETIVO E DESCRIÇÃO DO TRABALHO

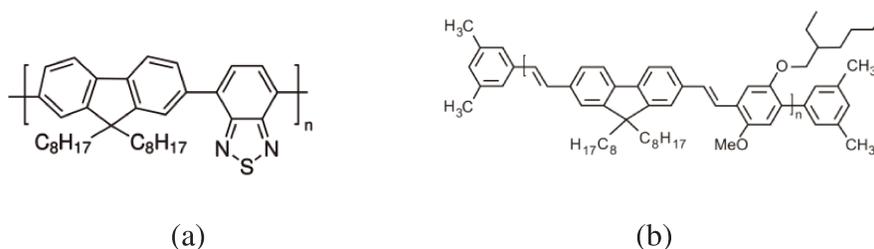
Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotofísicas de dois derivados de polifluoreno, F8BT e PFO-MEHPPV visando determinar a influência de substratos sobre as mesmas. Os materiais na forma de filme foram depositados por *spin coating* em substrato de vidro e de vidro recoberto com ITO sendo que as espessuras variaram de 50 nm a 600 nm, além de um filme preparado por casting com espessura de 50  $\mu\text{m}$ . As propriedades fotofísicas estudadas foram: os espectros de emissão, a largura à meia altura (FWHM) dos espectros, a posição do máximo de emissão da banda 0-0 em função da temperatura e a progressão vibrônica do espectro de emissão. Estes dados foram correlacionados com a temperatura de transição vítrea dos materiais buscando-se discutir se as interações polímero-substrato causam alterações nas temperaturas de relaxação dos materiais. A dependência da  $T_g$  com a espessura dos filmes foi simulada utilizando-se os modelos descritos na Introdução. O tempo de vida do decaimento da fluorescência foi determinado apenas à temperatura ambiente e verificada sua correlação com as interações nas interfaces do polímero orgânico.



## Capítulo 3 – EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiais

Os polímeros poli[9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil]-co-1,4-benzo-{2,1'-3}-tiadiazol)] terminado com dimetilfenila (F8BT) ( $M_w = 61.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) e poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-divinileno-fluoreno)-co-alt-{2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1,4-fenileno}] terminado com dimetilfenila (PFO-MEHPPV) ( $M_w = 157.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) (Figura 9) foram fornecidos pela American Dye Society (ADS). O solvente foi tetrahydrofurano (THF), da marca Aldrich grau HPLC.



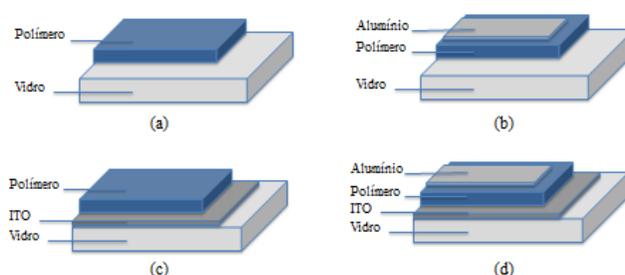
**Figura 9:** Estrutura dos polímeros: (a) F8BT e (b) PFO-MEHPPV.

Filmes espessos foram preparados por *casting* a partir de uma solução de concentração 15 mg/mL do polímero em THF. Despejou-se a solução em uma placa de *Petri* limpa e pré-silanizada com triclorossilano. A placa de *Petri* com a solução foi colocada em um dessecador isolado de luz externa e deixada em repouso durante uma semana. Em seguida, o filme foi retirado da placa e deixado em estufa a vácuo à 40 °C por 24 horas e estocadas em um dessecador a vácuo protegido da luz ambiente.

Os substratos sobre os quais se depositou os filmes foram lavados conforme procedimento descrito na literatura<sup>110</sup>. Os filmes finos foram produzidos por deposição centrífuga com *spin-coater* da marca Headway Research Inc., modelo PWM 32, a partir de soluções de concentração 0,50 mg/mL, 5,00 mg/mL, 10,00 mg/mL e 20,00 mg/mL em THF dos polímeros conjugados F8BT e PFO-MEHPPV. No *spin-coater* foi colocado o substrato (lâmina de vidro ou vidro recoberto com ITO) e sobre este gotejada a solução polimérica (volume de 200 µL). Em seguida, a amostra sofreu uma rotação (velocidades de 800 rpm, 1500 rpm ou 3000 rpm) durante 60 segundos, promovendo o espalhamento centrífugo do filme com evaporação do solvente. Em seguida, os filmes

foram deixados em estufa a vácuo à temperatura de 40 °C por 24 horas. Sobre alguns dos filmes, foi depositada termicamente uma camada de alumínio usando uma evaporadora Gera Alta Tecnologia® operando com pressão inferior a 10<sup>-5</sup> Torr. A espessura do cátodo (70 nm) foi controlada utilizando um cristal de quartzo piezoelétrico.

Os filmes finos dos polímeros conjugados foram produzidos em diferentes configurações, conforme mostra a Figura 10.



**Figura 10:** Esquema da montagem dos filmes finos em duas diferentes configurações.

## 3.2 Métodos

Os difratogramas de raios-X foram obtidos usando-se um difratômetro de raios-X SHIMADZU-3A, com uma fonte de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), operando a 20 mA e 30 kV.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança TA Instruments modelo 2950, utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 20 graus/min, sob fluxo de argônio (100 mL/min).

As análises térmicas por DSC foram feitas em um equipamento MDSC 2910 TA Instruments, sob purga de argônio numa vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>. A varredura iniciou-se à temperatura de 25 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> até atingir 100 °C. A amostra foi mantida na temperatura constante por 15 minutos e em seguida resfriada até -90 °C com taxa de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A amostra foi mantida nessa temperatura por 10 minutos. E posteriormente aquecida até 150 °C usando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

As massas molares e as polidispersividades dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel em um cromatógrafo Waters 486, com três colunas tipo Ultrastyrogel linear (American Polymer Standards Co.) de 105, 104 e 103 diâmetros de poros, utilizando-se THF como solvente a 40 °C e um detector de índice de refração. As curvas de calibração foram obtidas com padrão de poliestireno.

Os espectros na região do infravermelho das amostras na forma de filme foram obtidos em um espectrômetro Smiths Scientific acoplado a um microscópio Illuminat IR, utilizando-se reflexão total atenuada com ângulo de 45°. A resolução foi de 2 cm<sup>-1</sup> com dezesseis varreduras por espectro.

As medidas de espessura dos filmes finos foram realizadas usando-se Elipsômetro GES-5E da Semilab. As espessuras dos filmes espessos foram determinadas com um micrômetro Mitutoyo com precisão de até 1 µm.

Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard-8452A UV-VIS operando na faixa espectral de 200 nm a 800 nm com resolução de 2,0 nm e no Varian Cary-5 UV-Vis-Nir, com acessório de refletância difusa.

Espectros de fluorescência em condições fotoestacionárias, à temperatura ambiente (20 °C), foram obtidos em um espectrofluorímetro *ISS-PCI*, operando com uma lâmpada de arco de Xe de 300 W de potência, com resolução de 1 nm. As soluções foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. A emissão de fluorescência é captada a 90° em relação ao feixe de excitação. Os polímeros F8BT e PFO-MEHPPV foram excitados em de 450 nm e a faixa de emissão coletada de 480-650 nm para ambos os polímeros. As amostras em filme foram medidas na posição “*back-face*”, que se caracteriza pela excitação de um lado do filme e registro da fluorescência pelo lado oposto.

Os espectros de fluorescência em função da temperatura foram obtidos em um instrumento composto por vários módulos: lentes, um monocromador de emissão SPEX-500M, com 50 cm de caminho óptico com fendas de regulagem micrométrica, com um controlador serial MSD2 de varredura de grade, acoplado a uma fotomultiplicadora como coletor de sinal. A fotomultiplicadora é ligada a um eletrômetro

Keithley modelo 610C, que por sua vez é acoplado a um amplificador “lock-in” 5209 da Perkin Elmer que opera entre 0,5 Hz e 120 kHz, sendo os espectros registrados em um computador. Neste equipamento, as amostras na forma de filmes são mantidas no porta-amostra entre duas janelas de quartzo e mantidas no criostato da APD cryogenics, sob vácuo dinâmico, que possui o controlador de temperatura digital da Scientific Instruments 9650. A excitação da amostra foi feita usando-se um laser de He-Cd em  $\lambda_{exc}$  442 nm e a emissão coletada na faixa de 480-650 nm para o F8BT e 480-600 para o PFO-MEHPPV. Os espectros de fluorescência são obtidos na faixa de temperatura de 20 a 410 K, registrando-se um espectro a cada 10 K.

O tempo de decaimento de fluorescência dos polímeros conjugados (F8BT e PFO-MEHPPV) foi obtido utilizando um espectrofotômetro de contagem de fóton único dependente do tempo (TCSPC – Time Correlated Single Photon Counting), Edinburgh Analytical Instruments nF 900 modificado, com detector MCP-PMT (Hamamatsu R3809 U-90). A excitação foi executada com lasers de diodo pulsado. As amostras em solução foram saturadas com N<sub>2</sub>(g) 99% puro, instantes antes da obtenção dos espectros e as amostras na forma de filmes foram seladas, a vácuo, em tubos de quartzo e alinhadas em um ângulo de 45° com relação à radiação incidente. Para as amostras de F8BT e PFO-MEHPPV, o comprimento de onda utilizado para a excitação foi de 470 nm (modelo EPL-470, 5 nm de largura de banda, 76,3 ps de resolução de pulso, 5 mW de potência) e 404 nm (modelo EPL-404, 5 nm de largura de banda, 46,3 ps de resolução de pulso, 5 mW de potência) respectivamente. Os decaimentos de fluorescência foram registrados na faixa de 500 nm a 610 nm com intervalos de 10 nm. Nessas medidas, fixou-se o tempo de aquisição do sinal em 20 minutos para cada decaimento.

Para o tratamento dos decaimentos das amostras utilizou-se funções multiexponenciais nas quais se assume que a intensidade do sinal é a soma de decaimentos monoexponenciais individuais:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n B_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{Equação 44})$$

onde  $\tau_i$  são os tempos de decaimento,  $B_i$  a amplitude das componentes e  $n$  é o número de tempos de decaimento<sup>14</sup>. Para uma melhor comparação entre os resultados obtidos

para algumas amostras, quando o decaimento não é monoexponencial, foi calculado o tempo de vida médio (“average lifetime”) dado por:

$$\langle \tau \rangle = \sum_i B_i \tau_i \quad (\text{Equação 45})$$

O tempo de vida médio,  $\langle \tau \rangle$ , simplifica a forma de análise dos dados, uma vez que leva em consideração a porcentagem relativa de cada componente do tempo de vida da espécie. No entanto, deve-se ter cautela ao interpretá-lo, pois o tempo de vida da espécie pode ser uma função complexa de vários parâmetros.

As otimizações estruturais, para determinação do tamanho das unidades monoméricas dos polímeros estudados, foram obtidas através do programa MOPAC com interface para Windows 7 64 bits distribuído gratuitamente, e foi utilizado o visualizador Chem3D Ultra, da Cambridge Software para visualização das estruturas otimizadas. Utilizou-se cálculos semi-empíricos, com conjunto de funções de base PM3 (Parameterized Model number 3 - Modelo Parametrizado número 3).



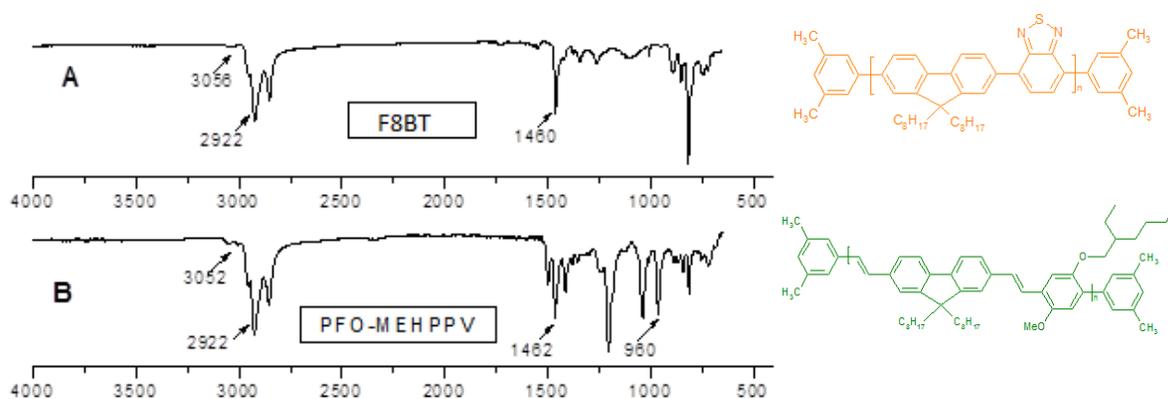
## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 Propriedades físicas e morfológicas das amostras

A caracterização dos materiais usados neste trabalho foi realizada através das seguintes técnicas: cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura e difratometria de raios-x.

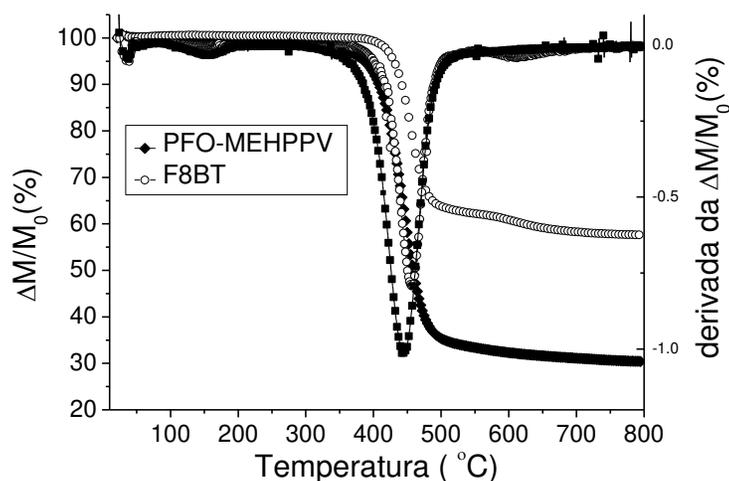
Os valores de  $\overline{M}_w$  e polidispersividade encontrados por GPC foram de 157.000 g/mol e 4,5 para o PFO-MEHPPV e de 61.000 g/mol e 3,0 para o F8BT.

A Figura 11 mostra os espectros na região do infravermelho, sendo algumas absorções comuns aos dois espectros, dentre elas estão: uma fraca absorção em cerca de  $3050\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento Ar-C-H; uma absorção em  $2922\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento C-H, em  $1463\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento assimétrico de fenila, e por fim há ainda nos três espectros um pico em torno de  $810\text{ cm}^{-1}$  atribuído à deformação fora do plano.



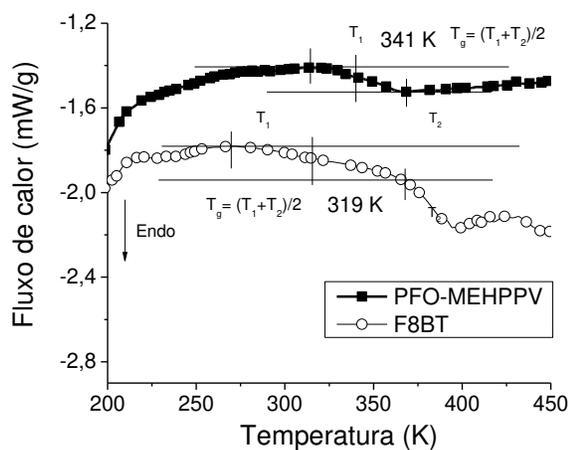
**Figura 11:** Espectros dos filmes espessos na região do infravermelho (A) F8BT; (B) PFO-MEHPPV.

A análise termogravimétrica (Figura 12) mostra que estes materiais são estáveis até uma temperatura de aproximadamente  $400^\circ\text{ C}$ .



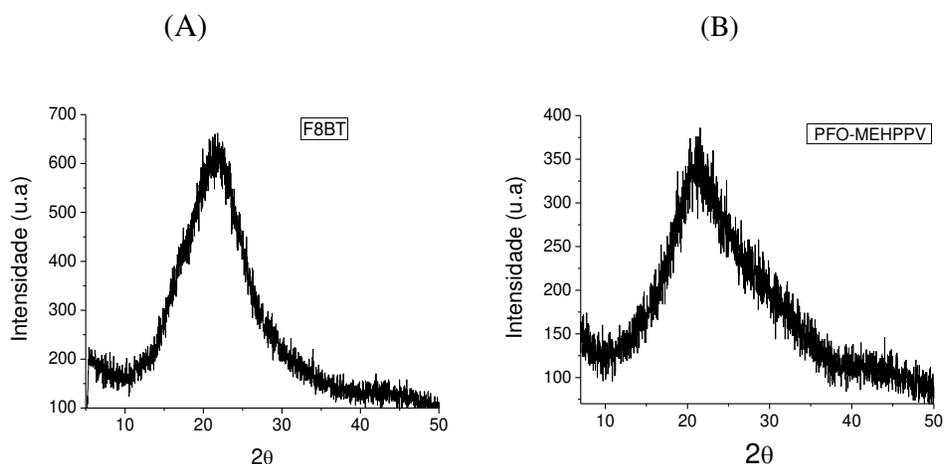
**Figura 12:** Curvas termogravimétricas obtidas para os filmes espessos dos derivados de polifluorenos.

As medidas de DSC dos derivados de polifluoreno são apresentadas na Figura 13. Os valores foram estimados traçando-se curvas tangentes às linhas do termograma, e a  $T_g$  foi definida no ponto médio da curva como sendo 341 K e 319 K para o PFO-MEHPPV e F8BT, respectivamente. Entretanto, devido ao considerável erro experimental envolvido, essas medidas são apenas valores aproximados das  $T_g$ 's dos polímeros. Foi utilizado o filme espesso para a realização das medidas.



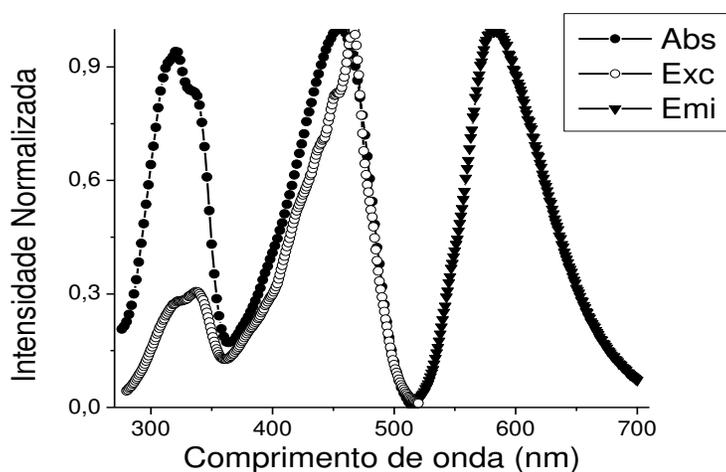
**Figura 13:** Curvas de DSC do PFO-MEHPPV e F8BT.

Os difratogramas de raios-X dos dois derivados de polifluoreno, Figura 14, mostram apenas um halo da fase amorfa.



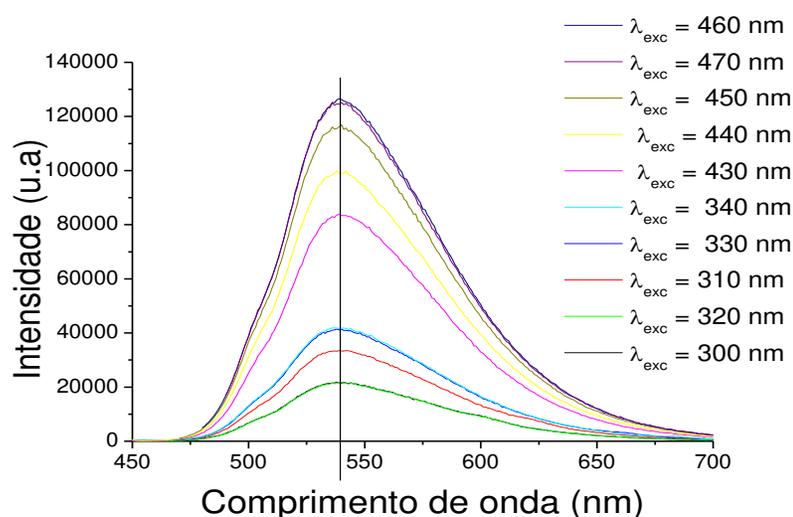
**Figura 14:** Difratograma de raios-X obtidos do filme de 50  $\mu\text{m}$  de (A) F8BT e (B) PFO-MEHPPV.

Os espectros eletrônicos de absorção, excitação e emissão de fluorescência para soluções F8BT em THF, concentração  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , estão na Figura 15. A banda de menor energia de absorção é descrita por uma mistura de transição do HOMO para o primeiro do orbital desocupado localizado nas unidades BT; a de maior energia refere-se à transição entre o HOMO e o LUMO das unidades F8<sup>111</sup>.



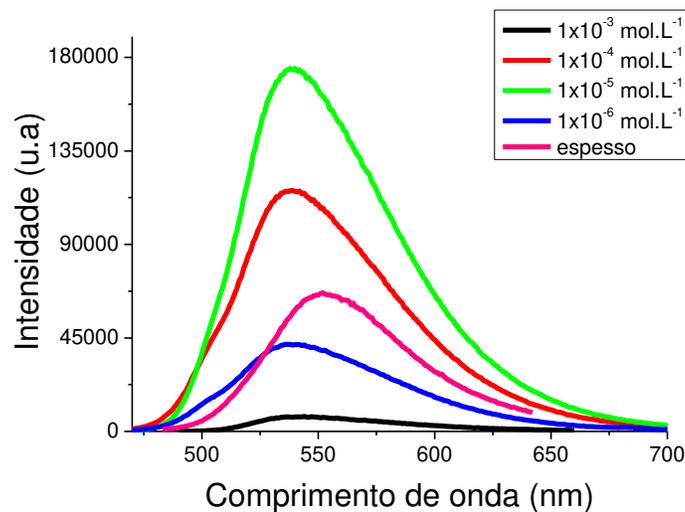
**Figura 15:** Espectro de absorção UV-Vis (-●-) excitação (-○-) ( $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ ) e emissão (-▼-) ( $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ ) do F8BT em soluções de THF ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Observando a Figura 15, é também possível notar que apesar da similaridade entre os espectros de excitação e de absorção, a banda de maior energia é menos intensa para o espectro de excitação, o que ocorre devido à emissão preferencial a partir das unidades BT do polímero. Além disso, o espectro de emissão não é imagem especular do espectro de absorção ou de excitação e com isso, pode-se afirmar que ocorrem processos como a relaxação conformacional, a migração de energia e a transferência de energia intra ou inter-cadeias, logo após a excitação. A banda vibrônica de menor energia do espectro de excitação não se sobrepõe completamente com a banda vibrônica do espectro de emissão de maior energia, havendo um deslocamento de Stokes grande, de  $2941\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo de deslocamento pode ser explicado pela mudança de geometria dos estados eletrônicos excitados do fluoróforo, já que esta distorção pode levar a uma diminuição de energia do sistema excitado, com respeito ou à configuração não distorcida ou ao estado eletrônico fundamental da espécie emissora. O espectro de emissão da solução de concentração  $1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$  é independente do comprimento de onda de excitação utilizado, na banda de absorção das unidades F8 ou na do BT (Figura 16).



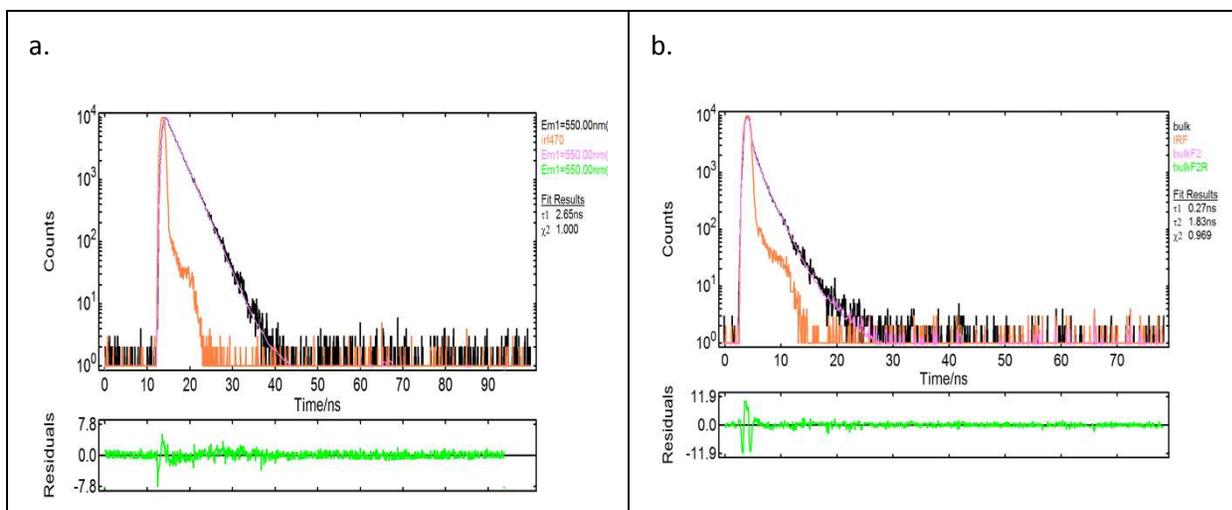
**Figura 16:** Espectros de emissão do F8BT em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ) excitando-se em diferentes comprimentos de onda.

O efeito da concentração entre  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 17) sobre o espectro de emissão de soluções de F8BT mostra que a solução mais diluída ( $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) apresenta máximo de emissão em 536 nm. A partir de soluções de concentração maiores que  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  começam a ocorrer os efeitos de filtro interno, com diminuição da intensidade de emissão e deslocamento do máximo para comprimento de ondas maiores. O filme espesso (50  $\mu\text{m}$  de espessura) apresenta o máximo de emissão em 555 nm, devido aos efeitos de agregação.



**Figura 17:** Espectros de emissão do F8BT em solução de THF com diferentes concentrações.  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ .

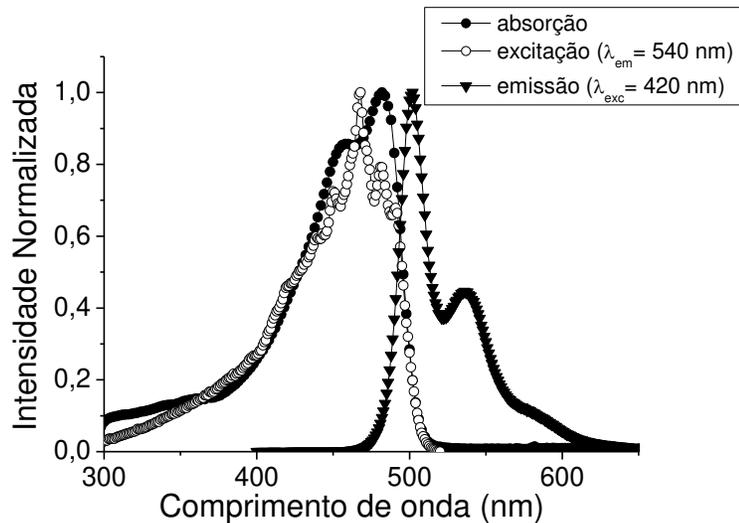
As curvas de decaimento de fluorescência do F8BT em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e do filme espesso, apresentadas na Figura 18, foram obtidas usando-se  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ .



**Figura 18:** Curvas de decaimento de fluorescência do F8BT: (a) em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e (b) do filme espesso.  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$ .

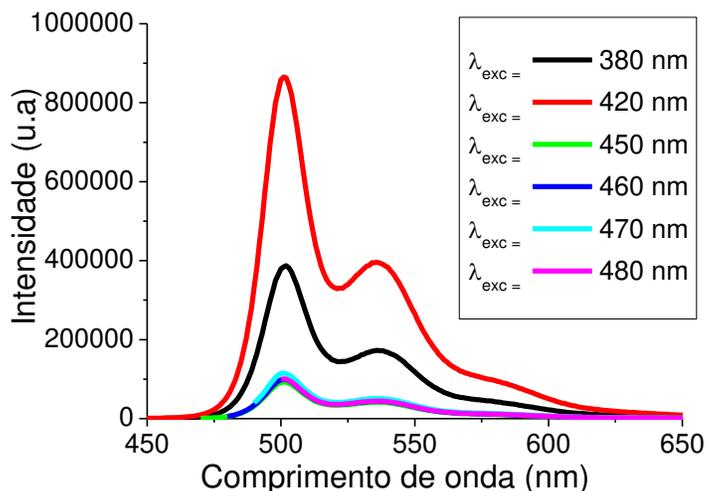
O decaimento do F8BT em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi monoexponencial com  $\tau = 2,652 \pm 0,005 \text{ ns}$  e do filme espesso foi decaimento bi-exponencial com um valor médio de tempo de vida  $\langle \tau \rangle =$  igual a  $0,88 \text{ ns}$ , conforme apresentado na Tabela 1. A diminuição no tempo de vida do F8BT na forma de filme, quando comparado com o tempo de vida do material em solução, pode ser explicada ou pela formação de agregados, que aumentam a taxa de decaimento não-radiativo do sistema, ou pela proximidade entre as cadeias que aumentam a taxa de supressão de energia.

Os espectros de absorção, excitação e emissão do PFO-MEHPPV em THF, com concentração de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , são apresentados na Figura 19. A solução apresenta duas bandas de absorção em  $456 \text{ nm}$  e  $482 \text{ nm}$ <sup>112</sup>. O espectro de emissão apresenta duas bandas vibrônicas referentes à banda 0-0, e outra em  $540 \text{ nm}$  referente à banda 0-1. O espectro de excitação é similar ao espectro eletrônico de absorção e ambos não são imagens especulares do espectro de emissão. Os espectros de excitação e emissão apresentam um deslocamento de Stokes de  $827 \text{ cm}^{-1}$ , menor que o apresentado anteriormente para o F8BT demonstrando que para este material, processos como a relaxação conformacional, a migração de energia e a transferência de energia intra ou inter-cadeias são menos eficientes.



**Figura 19:** Espectro de absorção UV-Vis (-●-), de excitação (-○-) ( $\lambda_{em} = 540\text{nm}$ ) e emissão (-▼-) ( $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$ ) do PFO-MEHPPV em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ).

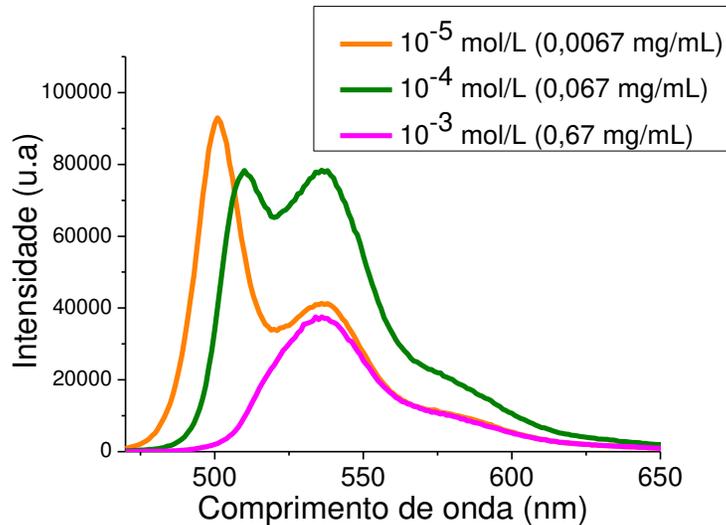
É possível observar na Figura 20 que os espectros de emissão são independentes do comprimento de onda de excitação. A única alteração observada é referente às intensidades, sendo que a maior intensidade de emissão ocorre quando a excitação é realizada em 420 nm.



**Figura 20:** Espectros de emissão do PFO-MEHPPV em solução de THF ( $1 \times 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ ) excitando-se em diferentes comprimentos de onda.

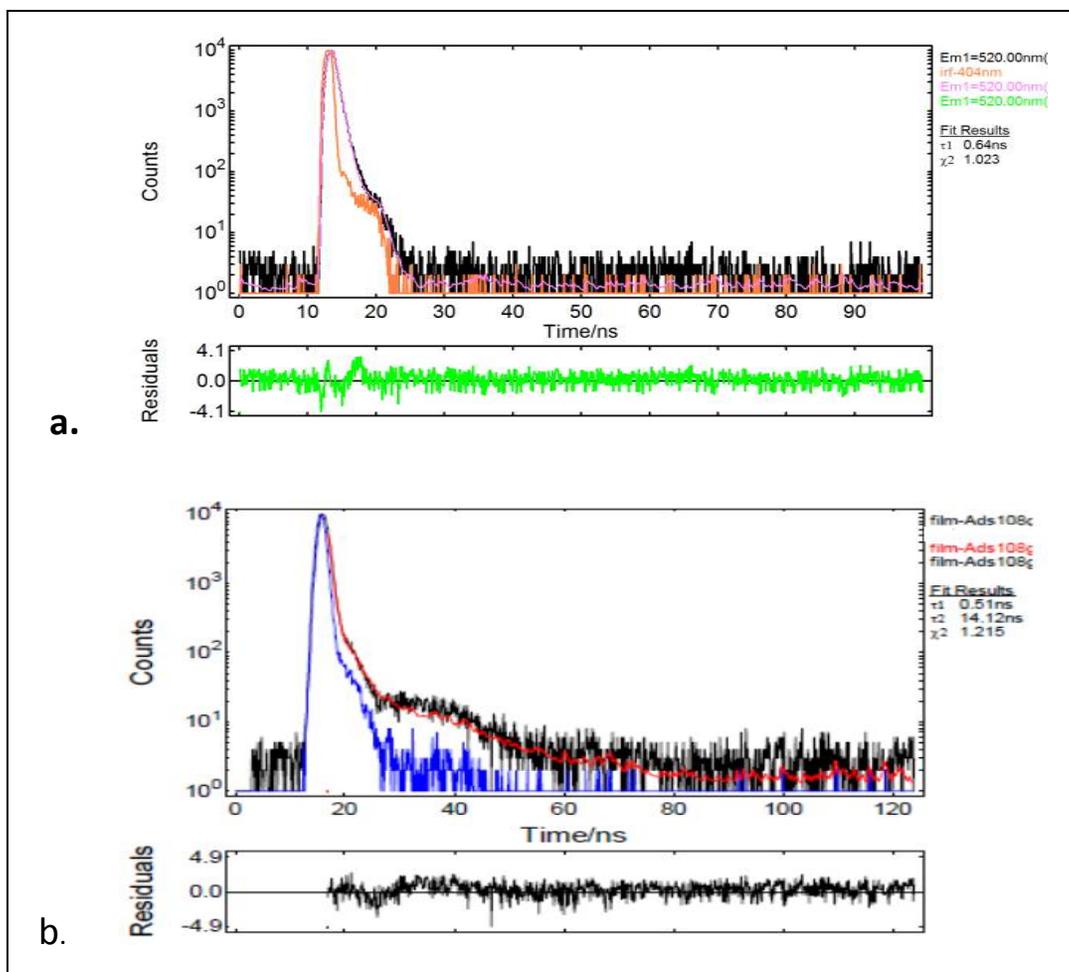
Os espectros de emissão das soluções do PFO-MEHPV em THF em várias concentrações foram obtidos usando como comprimento de onda de emissão 450 nm. O espectro da solução mais diluída ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) tem estrutura vibrônica bem resolvida o que sugere que esta é a emissão da molécula isolada. Estes espectros (Figura 21) mostram que a solução mais diluída ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) apresenta emissão a partir de  $\sim 470 \text{ nm}$ , enquanto que a solução um pouco mais concentrada ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) apresenta emissão somente a partir de  $\sim 490 \text{ nm}$ . Para a solução mais concentrada ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) o máximo de emissão ocorre em  $540 \text{ nm}$ , ou seja, apresenta uma emissão mais deslocada para a espécie agregada, além de poder estar apresentando efeito de filtro interno. Dessa forma, há um deslocamento da banda de emissão da transição vibrônica 0-0, que apresenta seu máximo aproximadamente em  $500 \text{ nm}$  na solução de  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e em  $\sim 536 \text{ nm}$  na solução de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . A solução mais concentrada apresentou uma intensidade de emissão muito pequena devido à desativação por efeito de concentração.

Os decaimentos de fluorescência do PFO-MEHPPV em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e na forma de filme espesso (Figura 22) foram obtidas usando-se  $\lambda_{\text{exc}} = 404 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 510 \text{ nm}$ . Estas podem ser simuladas por um decaimento monoexponencial. O valor do tempo de vida encontrado para a solução foi de  $0,642 \pm 0,005 \text{ ns}$  e o do filme de  $0,51 \pm 0,03 \text{ ns}$  (Tabela 1). A diminuição do tempo de vida de fluorescência do PFO-MEHPPV na forma de filme, como visto anteriormente para o F8BT, pode ser atribuída à formação de agregados.



**Figura 21:** Espectros de emissão do PFO-MEHPPV em solução de THF com diferentes concentrações.  $\lambda_{exc} = 450$  nm.

Medidas de fluorescência resolvida no tempo do PFO-MEHPPV em solução de THF  $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e na forma de filme espesso (Figura 22) foram obtidas usando-se  $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 510$  nm. As curvas de decaimento obtidas podem ser representadas por um decaimento monoexponencial. O valor do tempo de vida encontrado para a solução foi de  $0,642 \pm 0,005$  ns e o do filme de  $0,51 \pm 0,03$  ns (Tabela 1). A diminuição do tempo de vida de fluorescência do PFO-MEHPPV na forma de filme, como visto anteriormente para o F8BT, pode ser atribuída a formação de agregados.



**Figura 22:** Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV: (a) em solução de THF  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e (b) do filme espesso.  $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 510$  nm.

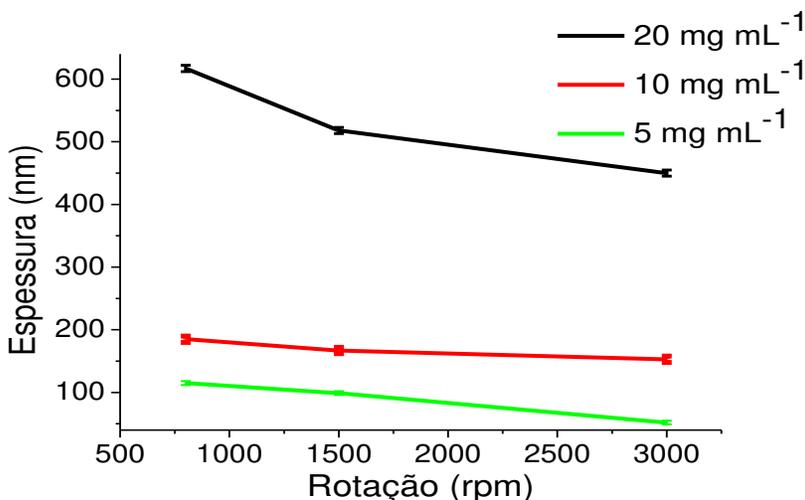
Tabela 1: Tempo de vida de fluorescência e comprimentos de onda máximos de emissão e absorção do F8BT ( $\lambda_{exc} = 470$  nm e  $\lambda_{em} = 550$  nm) e PFO-MEHPPV ( $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 510$  nm) em solução de THF  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e em filme espesso.

Amostra	$\tau_1$ (ns)	B <sub>1</sub> %	$\tau_2$ (ns)	B <sub>2</sub> %	$\chi^2$	$\lambda_{abs}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)
Solução-F8BT	$2,652 \pm 0,005$	100	---	---	1,181	455	538
Filme-F8BT	$1,83 \pm 0,01$	40	$0,26 \pm 0,01$	56	0,994	---	552
Solução-PFO-MEHPPV	$0,642 \pm 0,005$	100	---	---	1,023	480	501
Filme-PFO-MEHPPV	$0,51 \pm 0,03$	100	---	---	1,2	---	554

## 4.2 – Fotofísica do F8BT e do PFO-MEHPPV com diferentes interfaces

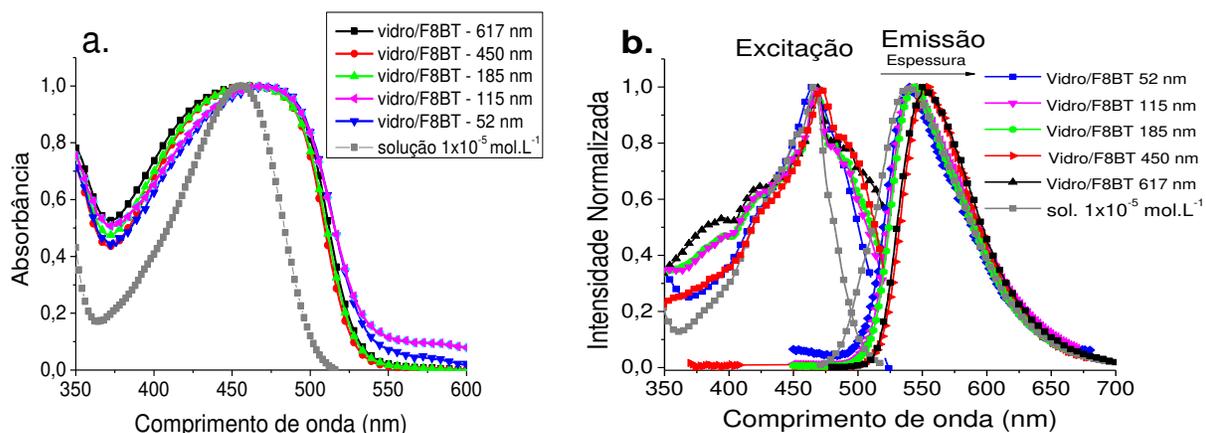
Nesta seção é estudada a fotofísica dos dois derivados de polifluoreno (F8BT e PFO-MEHPPV) depositados em substratos do tipo: vidro/polímero, vidro/ITO/polímero, vidro/polímero/Al e vidro/ITO/polímero/Al. Interfaces do tipo ITO/polímero e polímero/Al são de grande interesse devido às aplicações como células fotovoltaicas e OLEDs que utilizam este tipo de configuração. O foco do trabalho foi a dinâmica de supressão dos éxcitons limitada a faixa temporal maior que 100 ps, gerados por processos fotoluminescentes. A estratégia utilizada foi primeiramente estudar os tempos de vida do material depositado em vidro para avaliar como a diferença na espessura do polímero afeta os tempos de decaimentos, e em seguida verificar como estes decaimentos em cada uma das espessuras são afetados com a presença das camadas condutoras. Além do estudo de fluorescência resolvida no tempo, os filmes foram também caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis e de emissão no estado estacionário.

Os filmes com as diversas espessuras foram obtidos pelo processo de *spin coating*, e a Figura 23 mostra a correlação entre a velocidade da rotação do spinner e espessura obtida para filmes partindo-se de diversas concentrações de soluto/solvente em THF.



**Figura 23:** Gráfico de espessuras *versus* rotação do spinner usando soluções de THF com concentrações diferentes iniciais.

A Figura 24-a mostra o conjunto de espectros de absorção e a Figura 24-b os espectros de excitação e emissão de fluorescência obtidos para as filmes do F8BT de diferentes espessuras em substrato de vidro. Observa-se que a largura à meia altura dos espectros de absorção Figura 24-a dos filmes é maior que a do espectro da solução, evidenciando a micro-heterogeneidade dos filmes pela maior distribuição de conformações dos cromóforos, levando a uma distribuição de tamanhos de segmentos que podem absorver em diferentes comprimentos de onda.



**Figura 24:** Espectros eletrônicos de absorção (a), de excitação ( $\lambda_{em} = 550$  nm) e de emissão ( $\lambda_{exc} = 470$  nm) (b) dos filmes de F8BT com diferentes espessuras depositados por *spin coating* em substrato de vidro.

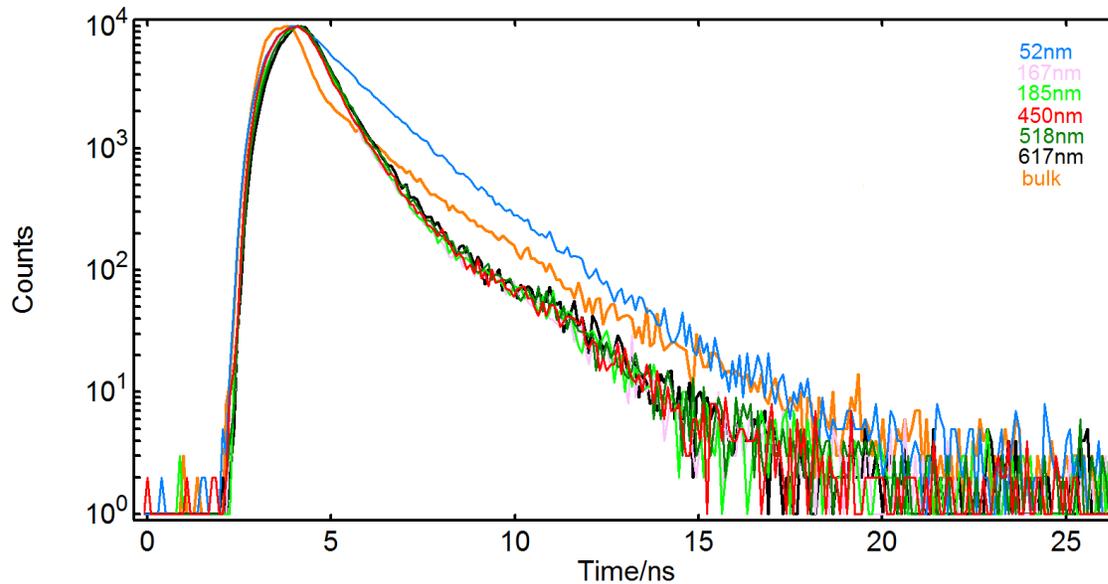
Os espectros de excitação, Figura 24-b, também são mais alargados para as amostras na forma de filme (com valores de  $4096\text{ cm}^{-1}$  até  $4960\text{ cm}^{-1}$  de FWHM) quando comparados com a solução ( $3177\text{ cm}^{-1}$ ), e isso também pode ser explicado pelo efeito de heterogeneidade. Ademais, além de banda em 340 nm e 465 nm, que também estão presentes no espectro de excitação da solução, há uma banda em 490 nm nos espectros dos filmes que confirma a presença de agregados. Esta última banda é mais intensa nos espectros dos filmes com espessuras acima de 450 nm.

Os espectros de emissão de fluorescência (Figura 24-b), por sua vez, se deslocam mais para o vermelho quanto maior é a espessura do filme, sendo os valores máximos de emissão de: 540 nm (52 nm de espessura), 543 nm (115 nm de espessura), 544 nm (185 nm de espessura), 550 nm (450 nm de espessura) e 555 nm (617 nm de espessura). A solução de F8BT em THF apresenta um máximo em 538 nm.

Este deslocamento ocorre devido ao efeito de filtro interno adicionado aos processos de auto-absorção e re-emissão, além do efeito de agregação resultante das interações intercadeias. A partir de 450 nm ocorre de forma mais pronunciada um deslocamento para menor energia do espectro de emissão (Figura 24-b), evidenciando a formação de agregados. A emissão a partir de comprimentos de onda menores para os filmes mais finos pode também ser explicada pela conformação mais planar adquirida próxima ao substrato, já que esta conformação diminui a mobilidade eletrônica. Isso ocorre uma vez que os elétrons, que são altamente localizados nas unidades BT, são menos capazes de saltarem de uma unidade BT para a outra unidade BT situada na cadeia vizinha.

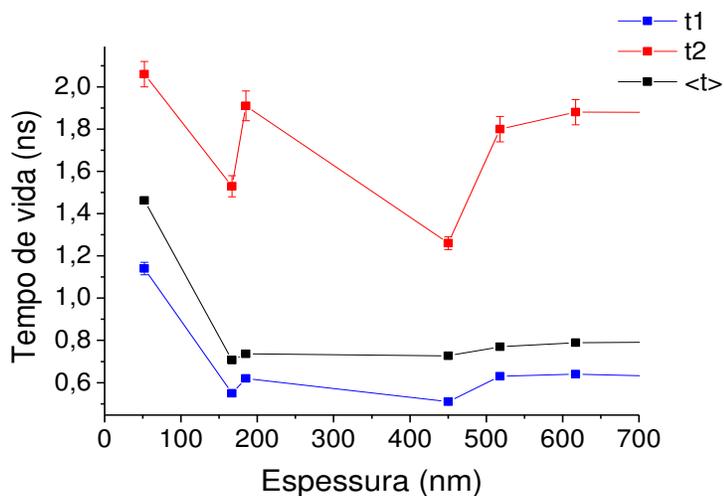
Os filmes mais espessos são também mais alargados com valores de  $641\text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $630\text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $613\text{ cm}^{-1}$  (167 nm),  $742\text{ cm}^{-1}$  (450 nm),  $727\text{ cm}^{-1}$  (518 nm) e  $723\text{ cm}^{-1}$  (617 nm) para a largura à meia altura da banda 0-0. Em meio rígido como o polimérico, o alargamento espectral (FWHM) é devido ao acoplamento entre os modos vibrônicos e rotacionais do fluoróforo na cavidade da matriz. Nesta cavidade, a espécie emissora está sujeita à influência de uma nova distribuição de cargas que promove a reorganização das cadeias do estado excitado do fluoróforo. O alargamento espectral também pode ocorrer se a molécula fluorescente experimenta mais de um ambiente, em que sua relaxação ocorre em um período de tempo muito mais lento que o decaimento dos estados excitados. Ambos os casos podem estar ocorrendo para largura à meia altura medida à temperatura ambiente, e no tópico seguinte será feita uma discussão mais detalhada a partir de dados de FWHM em função da temperatura.

A Figura 25 mostra os decaimentos de fluorescência das amostras de F8BT com diversas espessuras depositadas em substrato de vidro (vidro/F8BT) e do *filme espesso*. Estas curvas (Figura 25) podem ser ajustadas com funções biexponenciais com uma componente mais rápida (0,26- 1,24 ns) e outra componente mais lenta (1,26- 1,83 ns). Os decaimentos obtidos pelo ajuste biexponencial encontram-se no Anexo 1, e os valores encontrados são apresentados na Tabela 2.



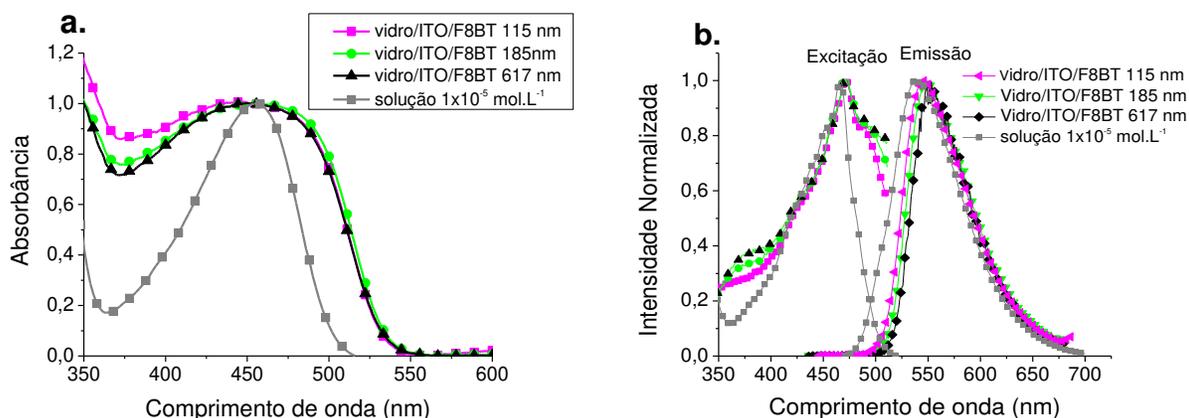
**Figura 25:** Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de F8BT depositadas sobre vidro com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).

A partir do gráfico apresentado na Figura 26, que apresentam os dois tempos de decaimentos e o tempo médio ( $\langle \tau \rangle$ ) em função das espessuras das amostras de F8BT, é possível notar uma diminuição do tempo de vida com o aumento de espessura, sendo que essa diminuição é mais evidente para o tempo  $\tau_1$ . Em filmes finos pode ocorrer um decréscimo da eficiência de luminescência com o aumento de espessura da camada orgânica. Isso ocorre devido ao aumento de interações entre cadeias em camadas mais espessas. Sendo o tempo de vida diretamente proporcional à eficiência quântica de fluorescência, conforme apresentado na equação 30, é esperado que para o material estudado ocorra uma diminuição do tempo de vida com o aumento da espessura dos filmes suportados em vidro.



**Figura 26:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro e espesso. ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).

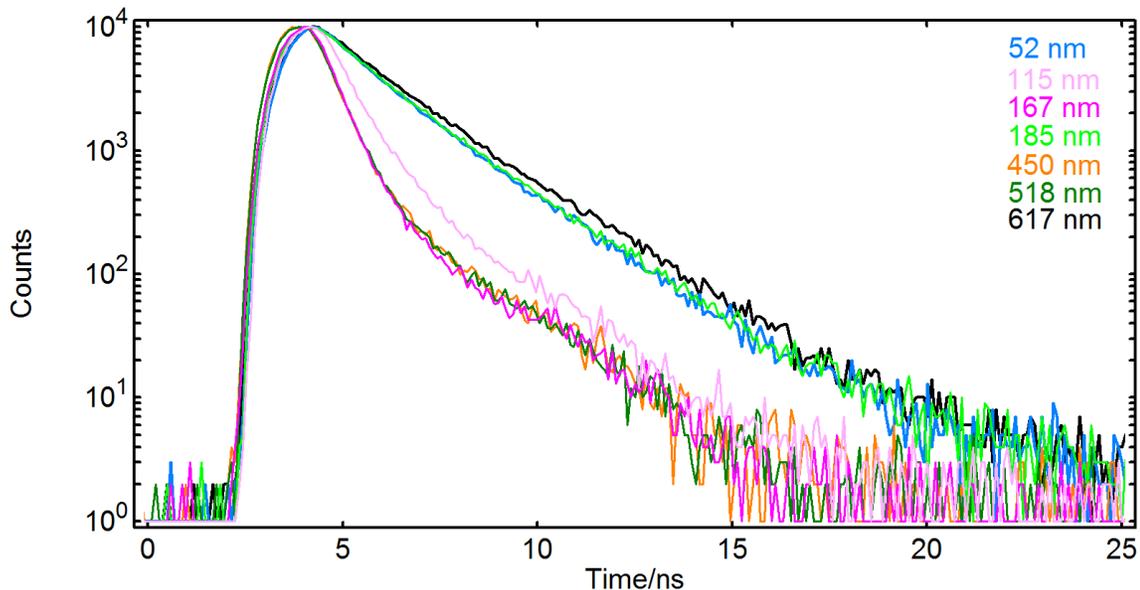
O conjunto de espectros de absorção e de excitação e emissão de fluorescência obtido dos filmes de diferentes espessuras do F8BT sustentado em vidro recoberto com ITO são apresentados na Figura 27. O comportamento dos espectros de absorção é similar ao apresentado para as amostras depositadas em vidro, no entanto, a banda em 320 nm não pode ser inteiramente apresentada devido à absorção do filme de ITO nesta região, como mostrado no Anexo 2. Os espectros de excitação e emissão também mostraram comportamento semelhante ao descrito para as amostras depositadas em vidro, com espectros de emissão mais deslocados para o vermelho com o aumento de espessura e presença de uma banda em 490 nm nos espectros de excitação devido à formação de agregados.



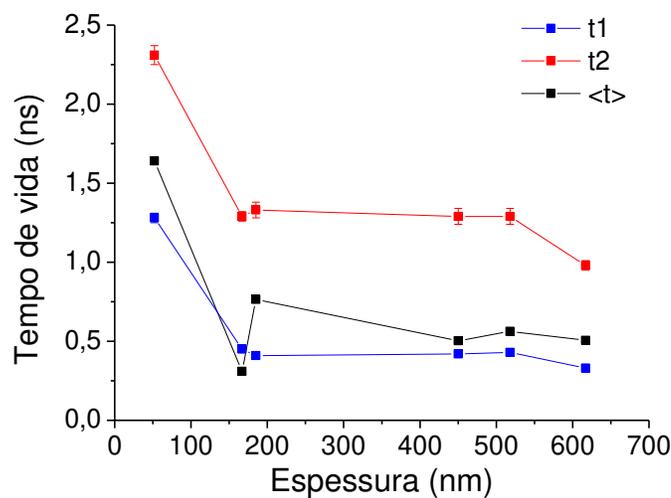
**Figura 27:** Espectros eletrônicos de absorção (a), de excitação ( $\lambda_{em} = 550$  nm) e emissão ( $\lambda_{exc} = 470$  nm) (b) de fluorescência dos filmes de F8BT sustentados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT) com diferentes.

A largura à meia altura, no entanto, é maior que aquelas encontradas para os filmes depositados sobre vidro:  $787\text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $780\text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $790\text{ cm}^{-1}$  (167 nm),  $800\text{ cm}^{-1}$  (450 nm),  $770\text{ cm}^{-1}$  (518 nm),  $775\text{ cm}^{-1}$  (617 nm). A maior FWHM nos revela um maior envelope de diversos espectros de fluorescência ligeiramente diferente uns dos outros comparado aos espectros da amostra depositada sobre vidro. E isso pode ter ocorrido por alguma perturbação, causada pela presença do ITO.

A Figura 28 mostra as curvas de decaimento de fluorescência para as diferentes espessuras dos filmes depositados sobre ITO (vidro/ITO/F8BT). Estas curvas se ajustaram a um decaimento biexponencial e os valores encontrados para todas as espessuras encontram-se na Tabela 2. As curvas obtidas pelo ajuste multiexponencial dos decaimentos, encontram-se no Anexo 3. Os dois valores de tempo de vida e o tempo de vida médio  $\langle \tau \rangle$  em função da espessura do filme orgânico são mostrados na Figura 29.



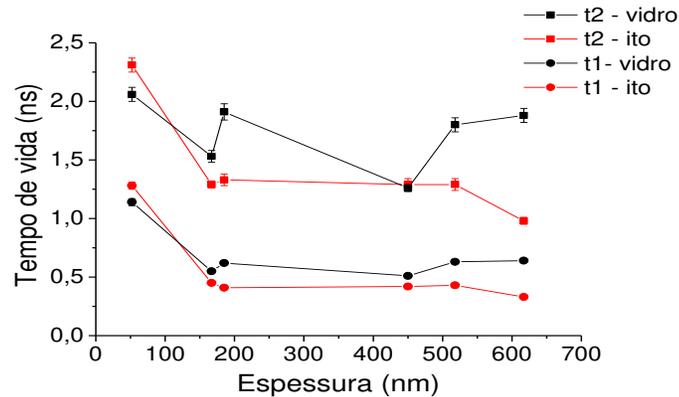
**Figura 28:** Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de F8BT com diferentes espessuras sustentadas em vidro recoberto com ITO. ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).



**Figura 29:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT depositados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT). ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).

Além da diminuição do tempo de vida com o aumento da espessura, que é observada tanto para os filmes depositados em vidro quanto para os filmes depositados sobre ITO, para uma dada espessura ocorre também uma diminuição nos tempos de vida do F8BT depositado em superfície de ITO quando comparado com espessura semelhante depositada em vidro, Figura 30. Esta diminuição mostra que o ITO está atuando como um supressor dos éxcitons formados do derivado de polifluoreno. Este

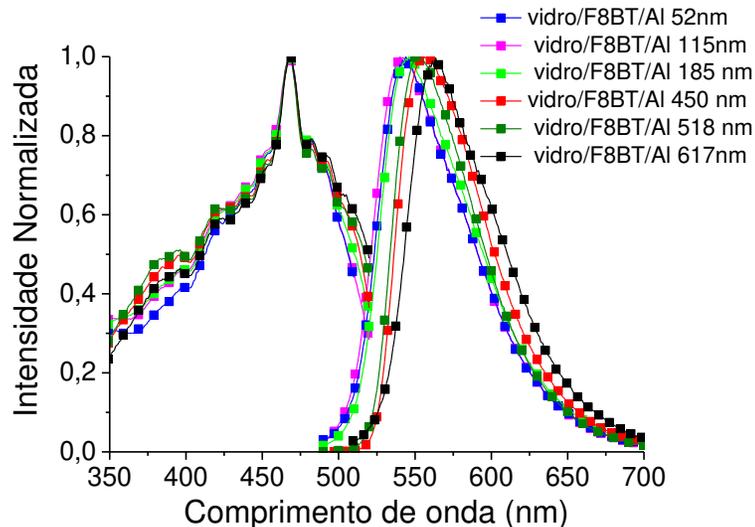
comportamento é semelhante para as diversas espessuras e sugere que efeitos de interferência ou de transferência de energia do F8BT para o ITO possam estar associados a este fenômeno.



**Figura 30:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro (preto) e em vidro recoberto com ITO (vermelho), t1 refere-se ao tempo de vida mais curto, e t2 ao tempo de vida mais longo.

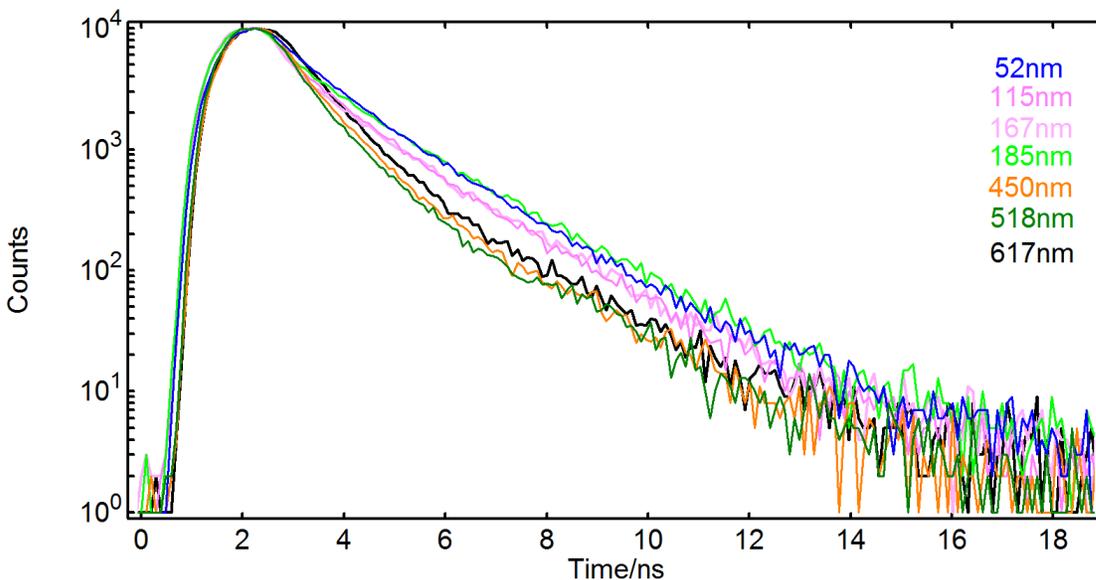
Para se determinar a influência da camada metálica sobre os processos fotofísicos do material emissor, foram também obtidos os decaimentos de fluorescência das amostras de F8BT depositadas em vidro e recobertas com uma camada de alumínio de aproximadamente 70 nm. Os espectros de excitação e emissão fotoestacionários encontram-se na Figura 31.

Novamente, quanto mais espesso o filme mais deslocado o espectro de emissão para comprimentos de onda maiores, com máximos em 542 nm, 540 nm, 546 nm, 556 nm, 552 nm e 556 nm para os filmes com espessuras de 52 nm, 115 nm, 185 nm, 450 nm, 518 nm e 617 nm, respectivamente. Quando estes valores de máximos de emissão são comparados com os obtidos com os filmes depositados sobre vidro e sem a presença da camada metálica, verifica-se que os valores são muito próximos. Os valores de largura à meia altura, no entanto, são maiores que os apresentados para as amostras depositadas sobre vidro:  $749 \text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $763 \text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $727 \text{ cm}^{-1}$  (185 nm),  $764 \text{ cm}^{-1}$  (450 nm),  $747 \text{ cm}^{-1}$  (518 nm) e  $716 \text{ cm}^{-1}$  (617 nm).



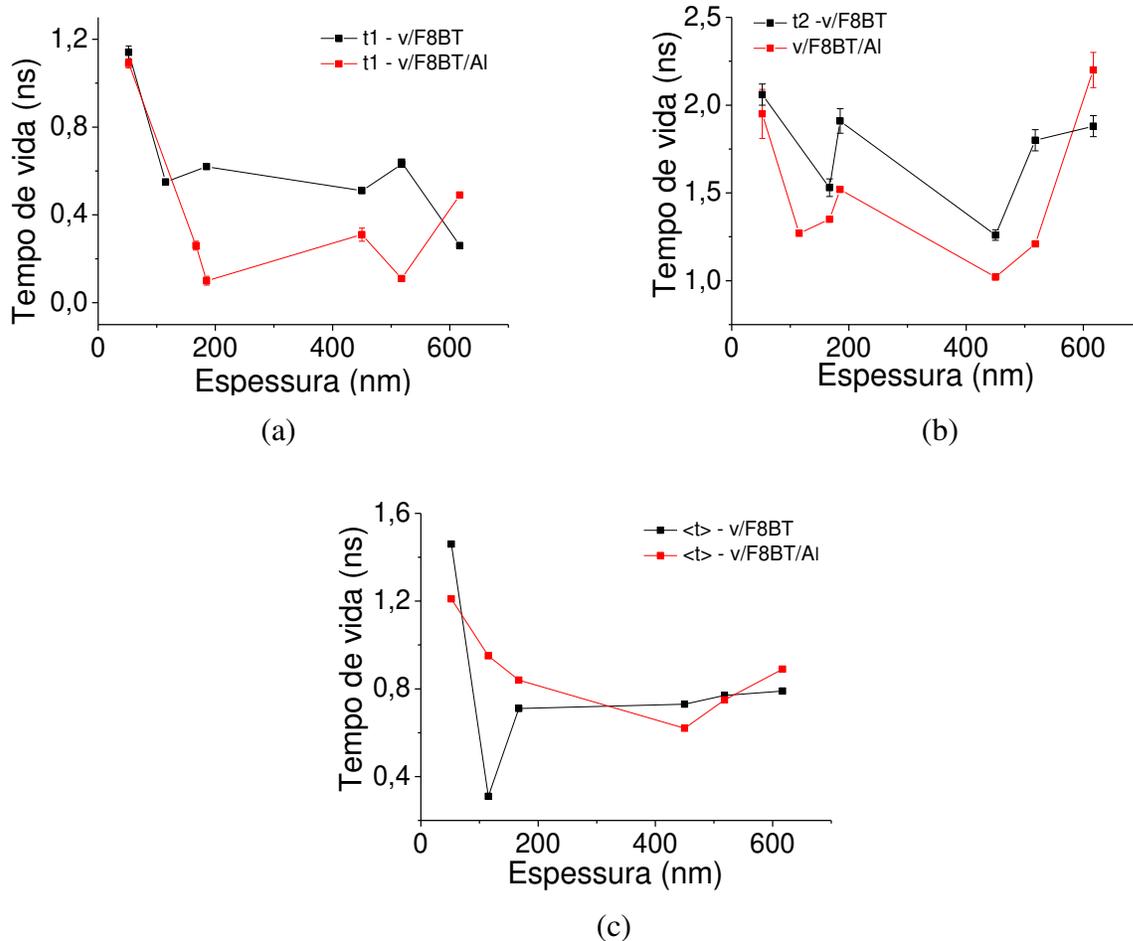
**Figura 31:** Espectros de fluorescência fotoestacionária das amostras de vidro/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).

As curvas de decaimento de fluorescência para estas amostras são apresentadas na Figura 32. Os valores de tempos de decaimento com ajustes biexponenciais para a configuração vidro/F8BT/Al são também apresentados na Tabela 2. Os ajustes encontram-se no Anexo 4.



**Figura 32:** Curvas de decaimento de fluorescência para as amostras de vidro/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ).

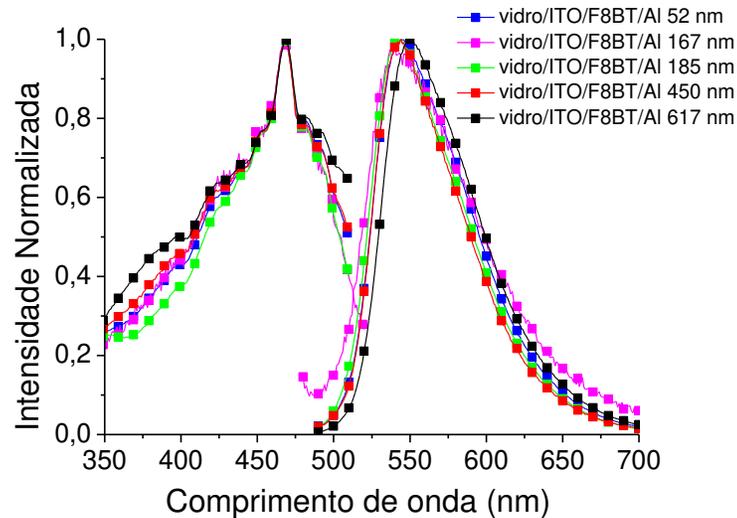
Como pode ser visto na Figura 33, a presença do metal ocasiona uma diminuição no tempo de decaimento do material.



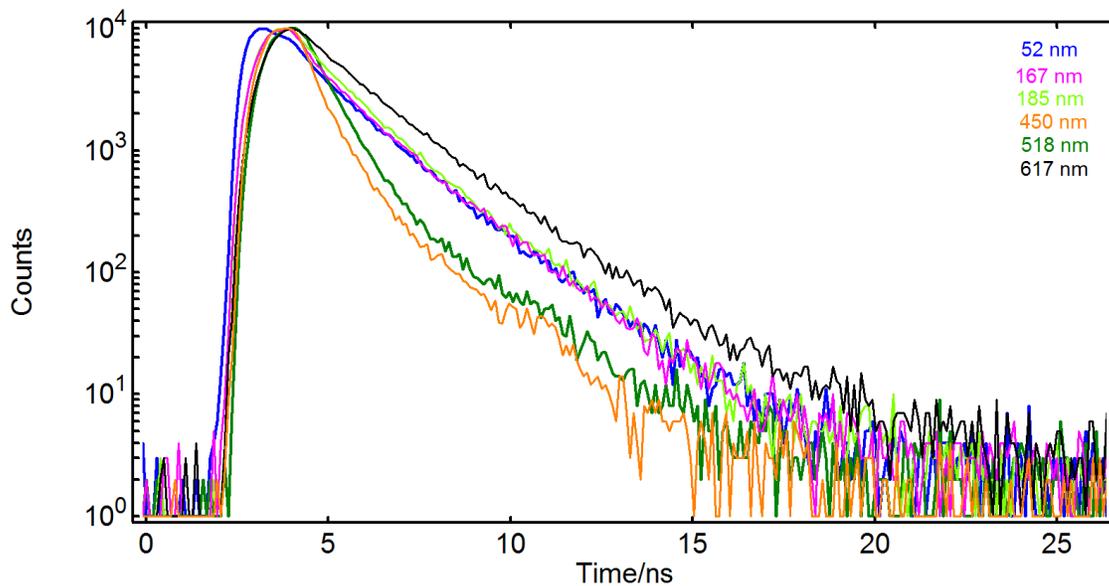
**Figura 33:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro (preto) e depositado em vidro e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho). (a) t1 refere-se ao tempo de vida mais curto (b) t2 refere-se ao tempo de vida mais longo (c)  $\langle t \rangle$  refere-se ao tempo médio.

A última configuração estudada foi vidro/ITO/F8BT/Al, os espectros de excitação e emissão de fluorescência são apresentados na Figura 34 e as curvas de decaimento na Figura 35. As curvas obtidas pelo ajuste multiexponencial dos decaimentos, utilizadas para construir a Tabela 2, encontram-se no Anexo 5. Os valores de largura à meia altura da banda 0-0 dos espectros de emissão foram maiores que os encontrados para as amostras depositadas sobre vidro (vidro/F8BT) e similares aos obtidos para as amostras depositadas sobre vidro e recobertas com alumínio (vidro/F8BT/Al):  $757 \text{ cm}^{-1}$

(52 nm),  $754\text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $766\text{ cm}^{-1}$  (185 nm),  $770\text{ cm}^{-1}$  (450 nm),  $735\text{ cm}^{-1}$  (518 nm) e  $790\text{ cm}^{-1}$  (617 nm).



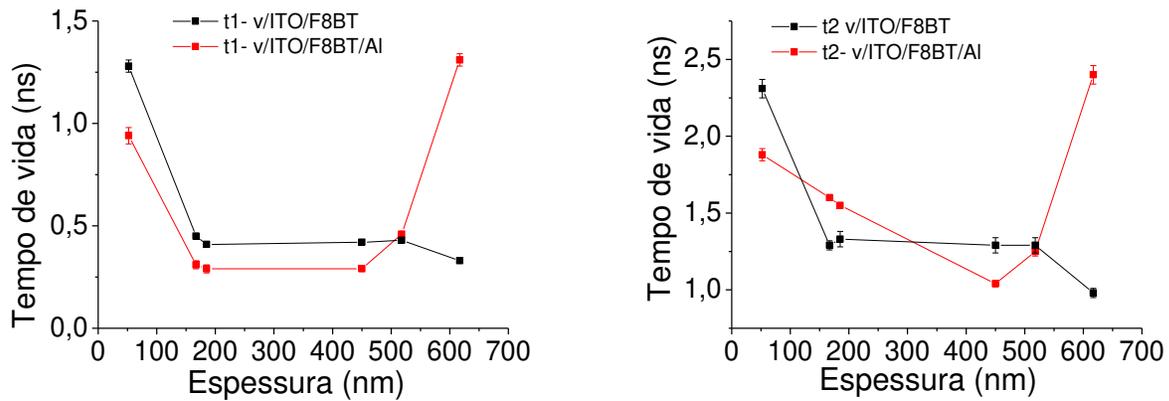
**Figura 34:** Espectros de fluorescência fotoestacionária das amostras de vidro/ITO/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{\text{exc}} = 470\text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 550\text{ nm}$ ).



**Figura 35:** Curvas de decaimento de fluorescência das amostras de vidro/ITO/F8BT/Al com diferentes espessuras. ( $\lambda_{\text{exc}} = 470\text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 550\text{ nm}$ ).

Para estas amostras também foi verificado uma diminuição no tempo de decaimento das amostras recobertas com alumínio quando comparadas com as

amostras depositadas sobre ITO sem a presença da camada metálica, conforme mostra a Figura 36.



**Figura 36:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de F8BT sustentados em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT) (preto) e depositado em vidro/ITO e posteriormente recoberto com alumínio (vidro/ITO/F8BT/Al) (vermelho). (a)  $t_1$  refere-se ao tempo de vida mais curto (b)  $t_2$  refere-se ao tempo de vida mais longo.

Com base em todos os dados de tempos de decaimento mostrados na Tabela 2, que foram discutidos acima, pode-se chegar à conclusão de que para este material, F8BT, o aumento de espessura causa uma diminuição nos tempos de vida mostrando que a formação de agregado é mais pronunciada para espessuras maiores, além disso, uma diminuição nos decaimentos é observada para os casos em que o material possui uma interface com materiais condutores como o ITO e/ou alumínio. Além disso, os tempos de vida dos filmes depositados sobre vidro tornam-se praticamente independentes da espessura para filmes acima de 185 nm.

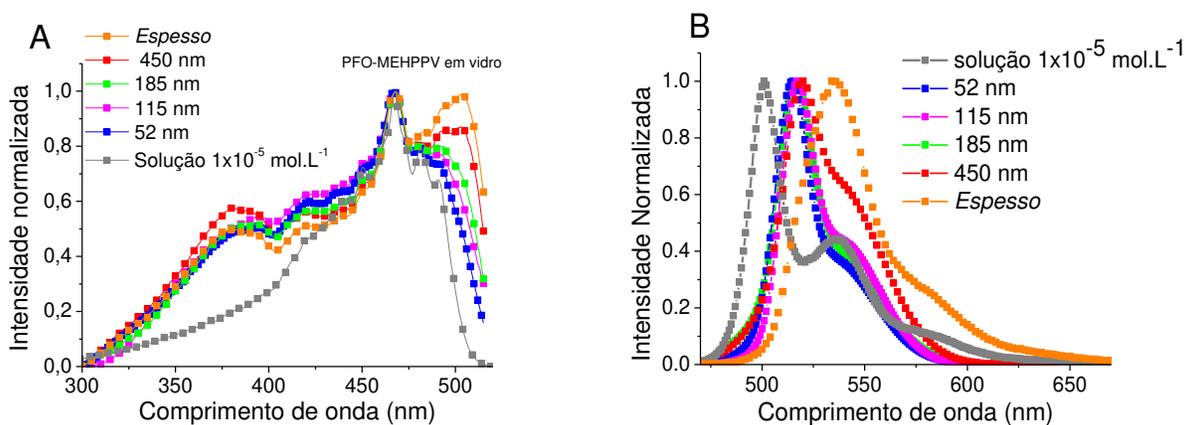
Tabela 2: Tempo de vida (ns) de fluorescência dos filmes de F8BT, com diferentes espessuras, depositados por spin coating em vários substratos: vidro/F8BT, vidro/ITO/F8BT, vidro/F8BT/Al, vidro/ITO/F8BT/Al. ( $\lambda_{exc} = 440$  nm e  $\lambda_{em} = 550$  nm).

Espessura	Configuração	$\tau_1$	B%	$\tau_2$	B%	$\chi^2$	$\langle\tau\rangle$
52 nm	Vidro/F8BT	1,14 ± 0,03	65	2,06 ± 0,06	35	1,018	1,46
	Vidro/ITO/F8BT	1,28 ± 0,03	65	2,31 ± 0,06	35	0,969	1,64
	Vidro/F8BT/Al	1,09 ± 0,02	86	1,95 ± 0,14	14	1,039	1,21
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,94 ± 0,04	47	1,88 ± 0,04	53	0,975	1,44
115	Vidro/ITO/F8BT	0,45 ± 0,01	69	1,29 ± 0,03	31	0,965	0,31
	Vidro/F8BT/Al	0,26 ± 0,02	32	1,27 ± 0,01	68	0,987	0,95
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,31 ± 0,02	29	1,60 ± 0,01	71	1,077	1,23
167 nm	Vidro/F8BT	0,55 ± 0,01	84	1,53 ± 0,05	16	0,967	0,7
	Vidro/ITO/F8BT	0,41 ± 0,01	89	1,33 ± 0,05	11	0,906	0,77
	Vidro/F8BT/Al	0,10 ± 0,02	42	1,35 ± 0,01	59	1,039	0,84
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,29 ± 0,02	22	1,55 ± 0,01	78	1,191	1,27
185 nm	Vidro/F8BT	0,62 ± 0,01	91	1,91 ± 0,07	9	0,916	0,74
	Vidro/F8BT/Al	0,31 ± 0,02	31	1,52 ± 0,01	69	1,004	1,14
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,29 ± 0,02	22	1,55 ± 0,01	78	1,191	1,27
450 nm	Vidro/F8BT	0,51 ± 0,01	71	1,26 ± 0,03	29	1,034	0,73
	Vidro/ITO/F8BT	0,42 ± 0,01	85	1,29 ± 0,05	15	1,036	0,50
	Vidro/F8BT/Al	0,11 ± 0,03	44	1,02 ± 0,01	56	1,075	0,62
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,29 ± 0,01	66	1,04 ± 0,02	33	0,964	0,53
518 nm	Vidro/F8BT	0,63 ± 0,01	88	1,80 ± 0,06	12	0,918	0,77
	Vidro/ITO/F8BT	0,43 ± 0,01	86	1,29 ± 0,05	14	0,904	0,56
	Vidro/F8BT/Al	0,49 ± 0,02	65	1,21 ± 0,04	36	1,054	0,75
	Vidro/ITO/F8BT/Al	0,46 ± 0,01	71	1,25 ± 0,03	29	1,101	0,69
617 nm	Vidro/F8BT	0,64 ± 0,01	88	1,88 ± 0,06	12	0,957	0,79
	Vidro/ITO/F8BT	0,33 ± 0,01	73	0,98 ± 0,03	27	1,063	0,51
	Vidro/F8BT/Al	0,80 ± 0,01	93	2,2 ± 0,1	7	0,923	0,89
	Vidro/ITO/F8BT/Al	1,31 ± 0,03	65	2,40 ± 0,06	36	0,981	1,72
<i>espesso</i>		0,26 ± 0,01	60	1,83 ± 0,01	40	0,969	0,88

Estudo similar foi realizado para os filmes de PFO-MEHPPV, com espessuras variando de 52 nm a 450 nm, nos mesmos substratos.

Para as amostras depositadas em vidro (vidro/PFO-MEHPPV) os espectros de excitação dos filmes são mais alargados que da solução (Figura 37-a), e são observadas duas bandas em 380 nm e 500 nm, que não aparecem na solução diluída. Estas bandas podem ser atribuídas à formação de agregados. A intensidade da banda em 500 nm é proporcional à espessura do filme.

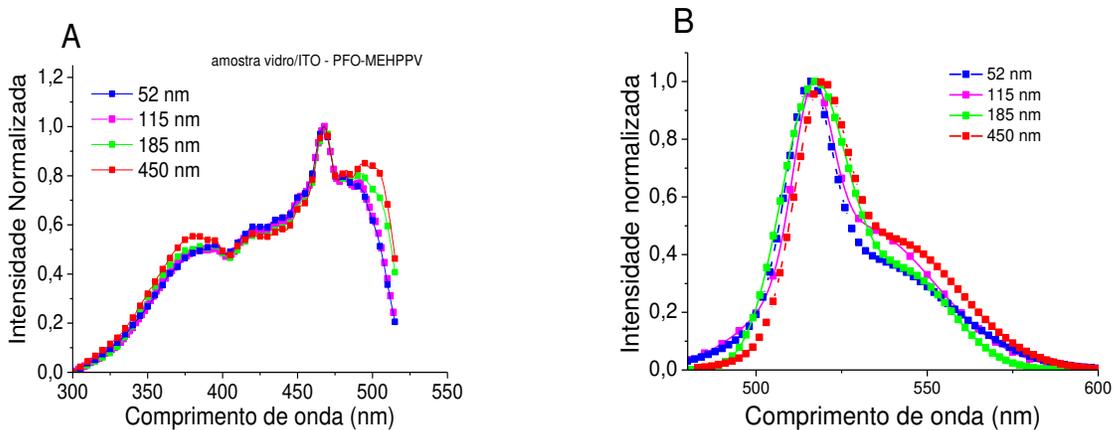
A banda 0-0 dos espectros de emissão dos filmes finos de PFO-MEHPPV depositados sobre vidro (Figura 37-b) possuem máximos em 515 nm, 517 nm, 517 nm e 520 nm para as espessuras de 52 nm, 115 nm, 185 nm e 450 nm respectivamente, ou seja, quanto maior a espessura, mais deslocado para comprimento de ondas maiores devido ao efeito de filtro interno. A banda 0-1 de todas as amostras está em torno de 540 nm e a relação entre as intensidades da banda 0-1 e da banda 0-0 é proporcional à espessura, com valores de 0,35, 0,43, 0,41 e 0,64 para as espessuras de 52 nm, 115 nm, 185 nm e 450 nm, respectivamente. Isso pode ser explicado pelo efeito de auto-absorção e reemissão que diminui a intensidade da banda 0-0, e devido à formação de agregados. A largura à meia altura da banda 0-0 encontrada para as diversas espessuras foi de  $385\text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $389\text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $380\text{ cm}^{-1}$  (450 nm) e  $405\text{ cm}^{-1}$  (617 nm).



**Figura 37:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 550\text{ nm}$ ) (A) e emissão (B) de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450\text{ nm}$ ) dos filmes de PFO-MEHPPV depositados em vidro com diferentes espessuras.

Os espectros de emissão dos filmes depositados em superfície de ITO, vidro/ITO/PFO-MEHPPV (Figura 38) apresentaram o mesmo comportamento descrito para os filmes suportados em vidro, com máximos se deslocando para o vermelho com

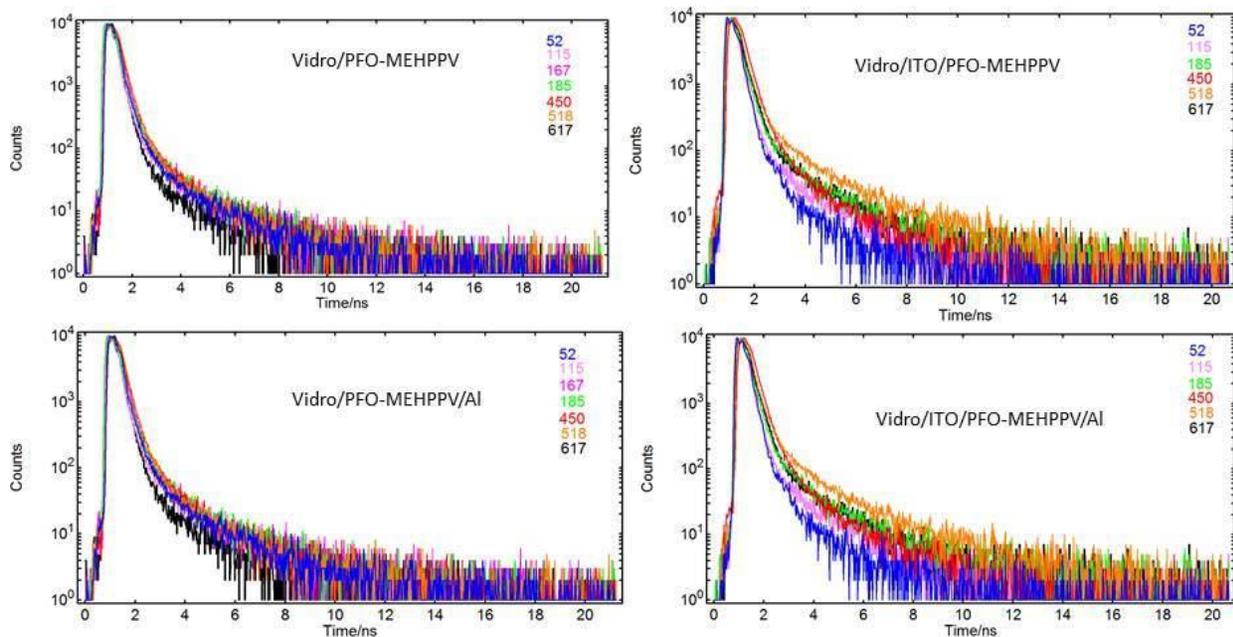
o aumento de espessura. Os valores apresentados foram de 516 nm (52 nm de espessura), 517 nm (115 nm de espessura), 518 nm (185 nm de espessura) e 520 nm (450 nm de espessura). O valores obtidos para a relação entre as intensidades da banda 0-1 e da banda 0-0 foi de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $0,37 \text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $0,44 \text{ cm}^{-1}$  (185 nm) e  $0,45 \text{ cm}^{-1}$  (450 nm). Estes valores forem semelhantes aos encontrados para a amostra depositada sobre vidro para as diversas espessuras, exceto para a espessura de 450 nm que apresentou um valor de razão vibrônica menor. As larguras à meia altura para o material sustentado em vidro recoberto com ITO foram similares às apresentadas para as amostras depositadas sobre vidro, sendo encontrados os seguintes valores:  $379 \text{ cm}^{-1}$  (52 nm),  $385 \text{ cm}^{-1}$  (115 nm),  $380 \text{ cm}^{-1}$  (450 nm) e  $488 \text{ cm}^{-1}$  (617 nm).



**Figura 38:** Espectros de excitação ( $\lambda_{em} = 550 \text{ nm}$ ) (A) e emissão (B) de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450 \text{ nm}$ ) dos filmes de PFO-MEHPPV depositados em vidro recoberto com ITO com diferentes espessuras.

A fotofísica dos filmes finos em estado estacionário à temperatura ambiente não sofreu alterações significativas com a mudança do tipo de substrato, no entanto o aumento na formação de espécies agregadas é evidente com o aumento de espessuras.

Foi também estudada a fotofísica com resolução temporal das amostras de PFO-MEHPPV para compreender os efeitos de interface, como feito anteriormente para o F8BT. A Figura 39 mostra os decaimentos de fluorescência das amostras de PFO-MEHPPV com diversas espessuras e depositadas em substratos diferentes.



**Figura 39:** Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV com diferentes espessuras e configurações: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/ PFO-MEHPPV, vidro/ PFO-MEHPPV/Al, vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al. ( $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 520$  nm).

Os ajustes exponenciais e os tempos de vida de cada uma das curvas são apresentados nos anexos 6, 7, 8 e 9 para as amostras vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/PFO-MEHPPV, vidro/PFO-MEHPPV/Al, vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al, respectivamente e os valores obtidos estão na Tabela 3.

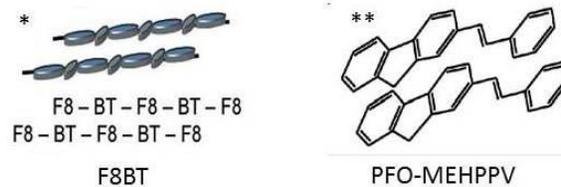
Tabela 3: Tempo de vida (ns) dos filmes de PFO-MEHPPV feitos por spin coating com diferentes espessuras e configurações: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/PFO-MEHPPV, Vidro/PFO-MEHPPV /Al, Vidro/ITO/ PFO-MEHPPV /Al. ( $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 520$  nm).

Espessura	Configuração	$\tau_1$	%	$\tau_2$	%	$\chi^2$	$\langle \tau \rangle$
52 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,156 ± 0,001	94	1,22±0,02	6	1,036	0,23
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,199±0,002	92	1,25±0,02	8	1,091	0,28
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,136±0,001	94	1,32±0,02	6	0,909	0,21
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,139 ±0,001	96	1,05±0,02	4	1,017	0,18
115	Vidro/PFO-MEHPPV	0,173±0,001	96	1,3±0,2	4	1,090	0,29
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,128±0,001	93	1.63 ±0.02	7	1,072	0,23
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,21 ±0,02	95	1,67±0,03	5	0,942	0,27
167 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,158±0,001	94	2,21±0,04	6	1,140	0,29
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,175±0,002	93	1,49±0,02	7	0,963	0,26
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,158 ±0.001	94	1,41 ±0.02	6	0,914	0,23
185 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,203 ±0,001	95	2,54±0,04	5	1,036	0,31
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,157±0,002	91	1,06±0,02	9	0,988	0,24
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,196±0.001	95	1.66±0.03	5	0,916	0,27
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,182±0,002	94	1,31±0,02	6	0,924	0,25
450 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,242±0,002	93	1,28±0,02	7	1,021	0,31
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,231±0,002	93	1,19±0,02	7	1,192	0,30
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,242±0,002	94	1,41±0,03	6	0,914	0,31
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,201±0,001	93	1,33±0,02	7	1,085	0,28
518 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,251±0,002	90	2,24±0,03	10	1,016	0,44
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,23±0,05	79	1,36±0,02	21	1,192	0,47
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,208±0,001	95	1,44±0,03	5	0,949	0,27
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,201 ±0,001	94	1,41±0,03	6	1,013	0,32
617 nm	Vidro/PFO-MEHPPV	0,231±0,002	89	1,98±0,02	11	1,110	0,43
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV	0,318±0,001	94	2,31±0,03	6	1,022	0,43
	Vidro/PFO-MEHPPV/Al	0,184±0.001	96	1,26±0,03	4	0,888	0,22
	Vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al	0,226±0,001	96	2,43±0,04	4	1,053	0,31

Considerando-se que os valores de  $\tau_2$ , apresentados na Tabela 3, têm uma porcentagem pequena quando comparados aos valores de  $\tau_1$ , as curvas de

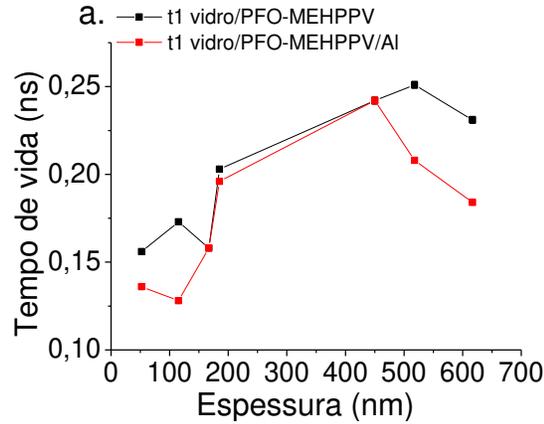
decaimentos para as amostras de PFO-MEHPPV podem ser consideradas monoexponenciais.

Observando-se apenas os decaimentos de fluorescência das amostras depositadas sobre vidro, é possível concluir que ocorre um aumento no tempo de vida com o aumento de espessura do filme polimérico. Diferentemente do observado para os filmes de F8BT, neste caso, a planarização das cadeias gerada pelo substrato possibilita uma maior aproximação das cadeias de modo que ocorra uma maior perda de energia de forma não radiativa, diminuindo, desta forma, o tempo de vida do estado excitado. Enquanto no F8BT o alinhamento das cadeias faz com que as unidades BT, responsáveis pelos processos de transferência, se distanciem, para o PFO-MEHPPV, este alinhamento pode aproximar as cadeias de fluoreno gerando uma maior formação de processos de transferência intercadeia. Estes alinhamentos são ilustrados na Figura 40.

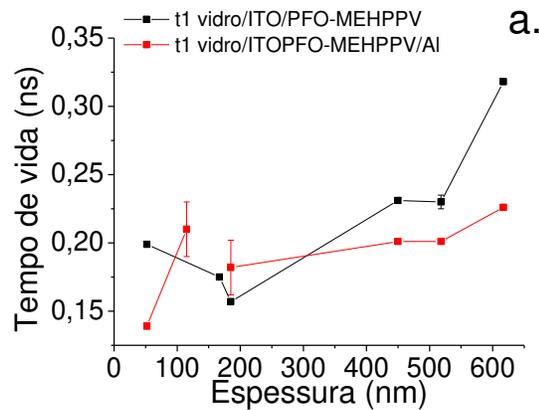


**Figura 40:** Esquema das conformações mais planares do F8BT e PFO-MEHPPV. Imagens adaptadas de \* ref. 123 e \*\* ref. 113.

Ainda com base na Tabela 3, é possível concluir que a presença da camada de alumínio ocasionou a diminuição nos tempo de decaimento tanto das amostras depositadas diretamente sobre vidro (vidro/PFO-MEHPPV), quanto daquelas depositadas sobre ITO (vidro/ITO/PFO-MEHPPV), conforme pode ser vistos nas Figura 41 e Figura 42.

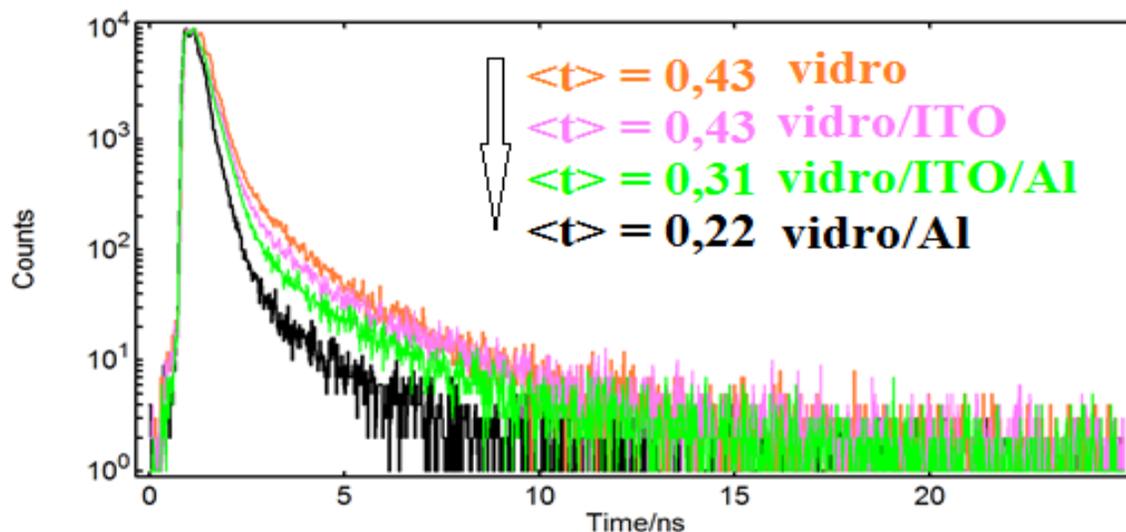


**Figura 41:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de PFO-MEHPPV depositadas sobre vidro (preto) e depositado em vidro e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho).



**Figura 42:** Tempos de vida em função da espessura dos filmes de PFO-MEHPPV sustentados em vidro recoberto com ITO (preto) e depositado em vidro/ITO e posteriormente recoberto com alumínio (vermelho).

A partir das figuras acima é possível observar que para o PFO-MEHPPV também ocorre uma diminuição bastante significativa do tempo de vida de fluorescência quando o filme tem interface com o alumínio. A presença do ITO, no entanto, não está causando mudanças significativas de tempo de vida. Na Figura 43 vemos de forma clara essas mudanças de tempo para amostra de 617 nm.



**Figura 43:** Curvas de decaimento de fluorescência do PFO-MEHPPV com 617 nm de espessura usando-se diferentes montagens: vidro/PFO-MEHPPV, vidro/ITO/PFO-MEHPPV, vidro/PFO-MEHPPV/Al, vidro/ITO/ PFO-MEHPPV/Al. ( $\lambda_{exc} = 404$  nm e  $\lambda_{em} = 520$  nm).

As possíveis causas da diminuição do tempo de vida de fluorescência serão discutidas através da modelagem dos efeitos da espessura/metal sobre o decaimento de fluorescência.

### Modelagem dos efeitos da espessura/metal sobre o decaimento de fluorescência

A diminuição do tempo de vida de fluorescência dos filmes de derivados de polifluoreno na presença de alumínio pode ser explicada por três diferentes efeitos: interferência, transferência de energia para o eletrodo metálico e difusão excitônica. O raio de interação típico dos processos de transferência para sistemas polímero/metal é medido pelo raio de Förster e os valores são da ordem de 5 a 10 nm<sup>65</sup>.

O fenômeno de interferência ocorre devido aos efeitos do espelho plano que é formada pelo catodo metálico em distância comparáveis com o comprimento de onda de emissão da camada orgânica. Este efeito é responsável por uma forte supressão do éxciton nas interfaces metálicas e isso é de grande importância para o desempenho de dispositivos. Este 'efeito imagem' induz uma variação no tempo de vida do estado

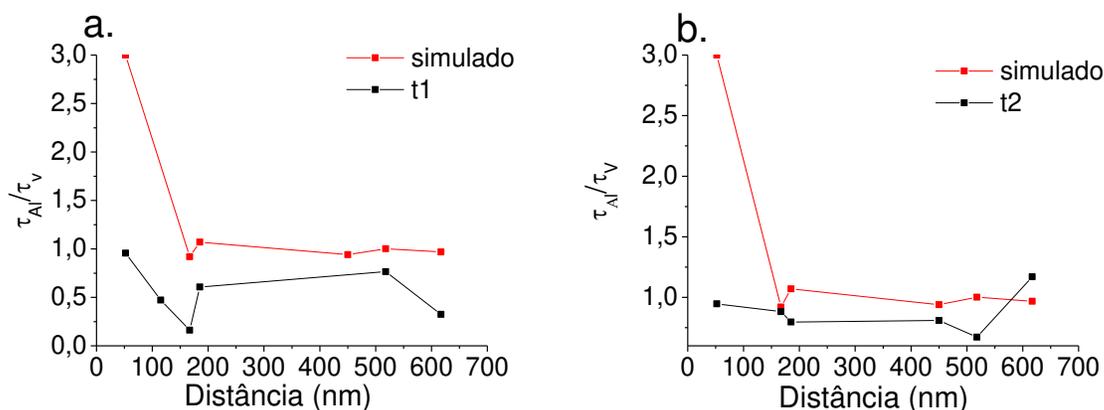
excitado<sup>68</sup>. Se o campo refletido estiver fora de fase com a oscilação do dipolo, o tempo de vida diminui e, aumenta se ela estiver em fase<sup>67</sup>.

O modelo apresentado na introdução proposto por Drexhage e colaboradores<sup>67</sup>, para determinar a contribuição dos processos de interferência, pode ser simplificado se considerarmos que a fabricação de filmes finos por spin coating implica na orientação preferencial de momentos de dipolo paralelos à interface<sup>65</sup> e assim, considerando-se apenas a equação 21, que relaciona tempo de vida com a distância ao cátodo metálico para dipolo paralelo à interface. No caso de um espelho ideal com coeficiente de reflexão  $\rho_{//} = \rho_{\perp} = 1$  e a mudança de fase  $\delta_{//} = \delta_{\perp} = \pi$ , independente do ângulo  $\theta$ , a integral da equação 21 pode ser resolvida, obtendo-se a seguinte expressão<sup>114,67</sup>:

$$\frac{\tau_x}{\tau_{\infty}} = \left[ 1 - \frac{3\text{sen}x}{2x} + \frac{3\text{cos}x}{2x^2} + \frac{3\text{sen}x}{2x^3} \right]^{-1} \quad (\text{Equação 46})$$

sendo  $\tau_x$  o tempo de vida da amostra na presença do espelho metálico,  $\tau_{\infty}$  o tempo de vida na ausência do espelho,  $x = 4\pi nd/\lambda$  com  $n$  sendo o índice de refração do meio entre o material emissor e o espelho,  $d$  a distância do emissor ao espelho e  $\lambda$  o comprimento de onda emitido pela amostra orgânica.

Com estas aproximações foi determinada, a partir a equação 46, a relação entre  $\frac{\tau_x}{\tau_{\infty}}$  e a espessura do filme (Figura 44). O valor utilizado como índice de refração foi de 1,6<sup>115</sup> e o  $\lambda$  igual a 550 nm. Para a curva experimental foi considerado  $\tau_{\infty}$  como o tempo de vida da amostra depositada no vidro (vidro/F8BT) e  $\tau_x$  o decaimento de luminescência da amostra depositada no vidro e posteriormente recoberta com alumínio (vidro/F8BT/Al) (Figura 44).



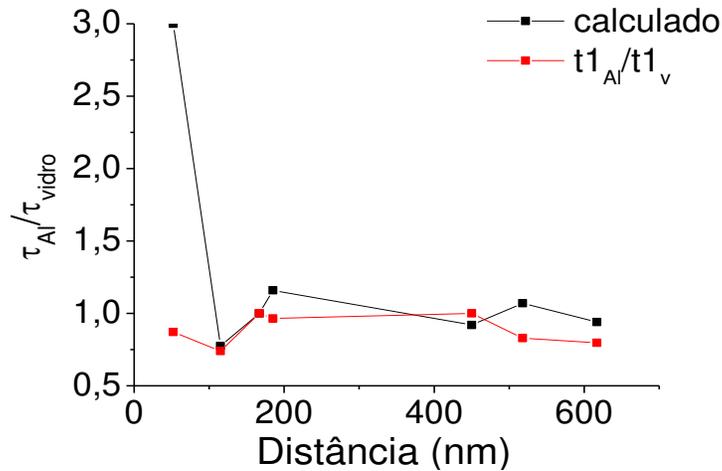
**Figura 44:** Relação entre o tempo de decaimento dos filmes de F8BT na presença e na ausência da interface de alumínio em função da espessura (distância) do filme: (a) tempo 1; (b) tempo 2.

Nas considerações acima são levados em conta apenas os efeitos de interferência, sendo omitidos os demais processos que são responsáveis pelo processo de desativação e, conseqüentemente, pela diminuição do tempo de vida do estado excitado. Sendo os valores calculados maiores que os valores experimentais, podemos concluir que outros efeitos também são responsáveis pela supressão, como a transferência de energia não radiativa para o metal e a difusão excitônica. Além disso, estamos considerando apenas a distância dos emissores que encontram-se mais longe da superfície metálica, ou seja, que estão presentes a distâncias equivalentes à espessura, e com isso não consideramos as porções do filme que estão mais próximas do metal, uma vez que o alumínio é depositado diretamente sobre o polímero orgânico, sem a presença de espaçador.

Já que nas amostras de vidro/ITO/F8BT/Al o polímero orgânico não está apenas em contato com a interface metálica, estando também em contato com o ITO, o modelo de *interferência* usado para as amostras depositadas em vidro e recobertas com alumínio não será aqui utilizado.

Usando-se as mesmas aproximações anteriormente consideradas para as amostras de F8BT (Equação 46), o efeito de interferência foi calculado considerando-se um índice de refração do PFO-MEHPV de  $1,6^{116}$  e o comprimento de onda de emissão

de 520 nm. Os valores calculados pela Equação 43 e os obtidas experimentalmente através da relação  $\tau_{\text{Al}}/\tau_{\text{sem Al}}$  são apresentados na Figura 45.



**Figura 45:** Relação entre o tempo de decaimento dos filmes de PFO-MEHPPV na presença e na ausência da interface de alumínio em função da espessura do filme orgânico. Valores calculados usando: (preto) a equação 47; (vermelho) o tempo mais curto.

É possível observar que para espessuras abaixo de 115 nm a diferença entre os valores calculados e obtidos experimentalmente para a razão  $\tau_{\text{na presença de Al}}/\tau_{\text{sem alumínio Al}}$  é grande. Isso mostra que para estas espessuras outras contribuições como a transferência de energia estariam ocorrendo de forma significativa. Para espessuras acima de 185 nm, os valores da razão  $\tau_{\text{na presença de Al}}/\tau_{\text{sem alumínio Al}}$  experimentais e calculados foram próximos, indicando que outros processos não estão mais contribuindo efetivamente para a diminuição do tempo de vida. Apesar da proximidade, existe uma diferença entre os valores obtidos experimentalmente e calculados o que pode estar atrelado às considerações feitas, nas quais são usadas as espessuras do material emissor e não distância real entre o espelho e a amostra.

### Conclusões deste tópico

A partir dos resultados mostrados acima podemos concluir que o tipo de interface e espessura da camada emissora tem uma grande influência na dinâmica dos processos fotofísicos dos éxcitons formados. Enquanto foi observado o maior tempo de

vida para as espessuras menores no caso do material F8BT, para o PFO-MEHPPV foi obtido o resultado oposto. Isso pode ser explicado pelo fato de que para o F8BT, o alinhamento impossibilita a transferência de energia intercadeia, enquanto para o PFO-MEHPPV o alinhamento aumenta estes processos sendo que os estados agregados podem funcionar como armadilhas para os éxcitons mais energéticos provenientes dos cromóforos isolados. As amostras se apresentaram mais ordenadas quando depositadas sobre vidro, com valores menores de largura à meia altura.

A camada de alumínio foi considerada supressora para as diversas espessuras estudadas, e esta supressão foi atribuída aos processos de interferência, transferência de energia para o eletrodo metálico e difusão excitônica. O processo de interferência foi determinado através de modelo existente na literatura e sua menor contribuição ocorre em espessuras menores, nas quais os processos de transferência de energia são importantes. Considerando-se as amostras depositadas em vidro, para espessuras acima de 185 não são consideradas mudanças significativas nos tempos de vidas das amostras estudadas.

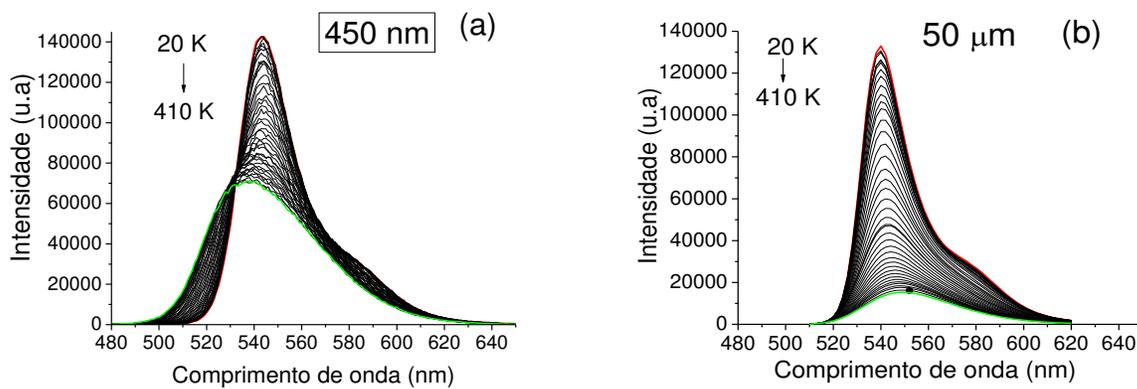
### **4.3 Fotoluminescência e relaxações**

Nesta seção serão discutidos os espectros de fotoluminescência em estado estacionário dos derivados de poli(flúoreno) em diversas temperaturas. Utilizando os espectros obtidos com temperaturas entre 20 e 410 K foram construídas curvas de intensidade integrada *versus* temperatura, as quais foram utilizadas para determinar as temperaturas de relaxação dos polímeros. As temperaturas encontradas para as diversas espessuras foram simuladas utilizando os modelos descritos na Introdução. Além das temperaturas de relaxação, mudanças na posição e largura à meia altura (FWHM) da banda 0-0 de emissão foram correlacionadas com as características estruturais dos materiais de diferentes espessuras. Para o F8BT foram estudadas espessuras variando de 50 a 600 nm de filmes depositados sobre vidro e no caso do

PFO-MEHPPV foram estudados filmes depositados sobre vidro e vidro recoberto com ITO.

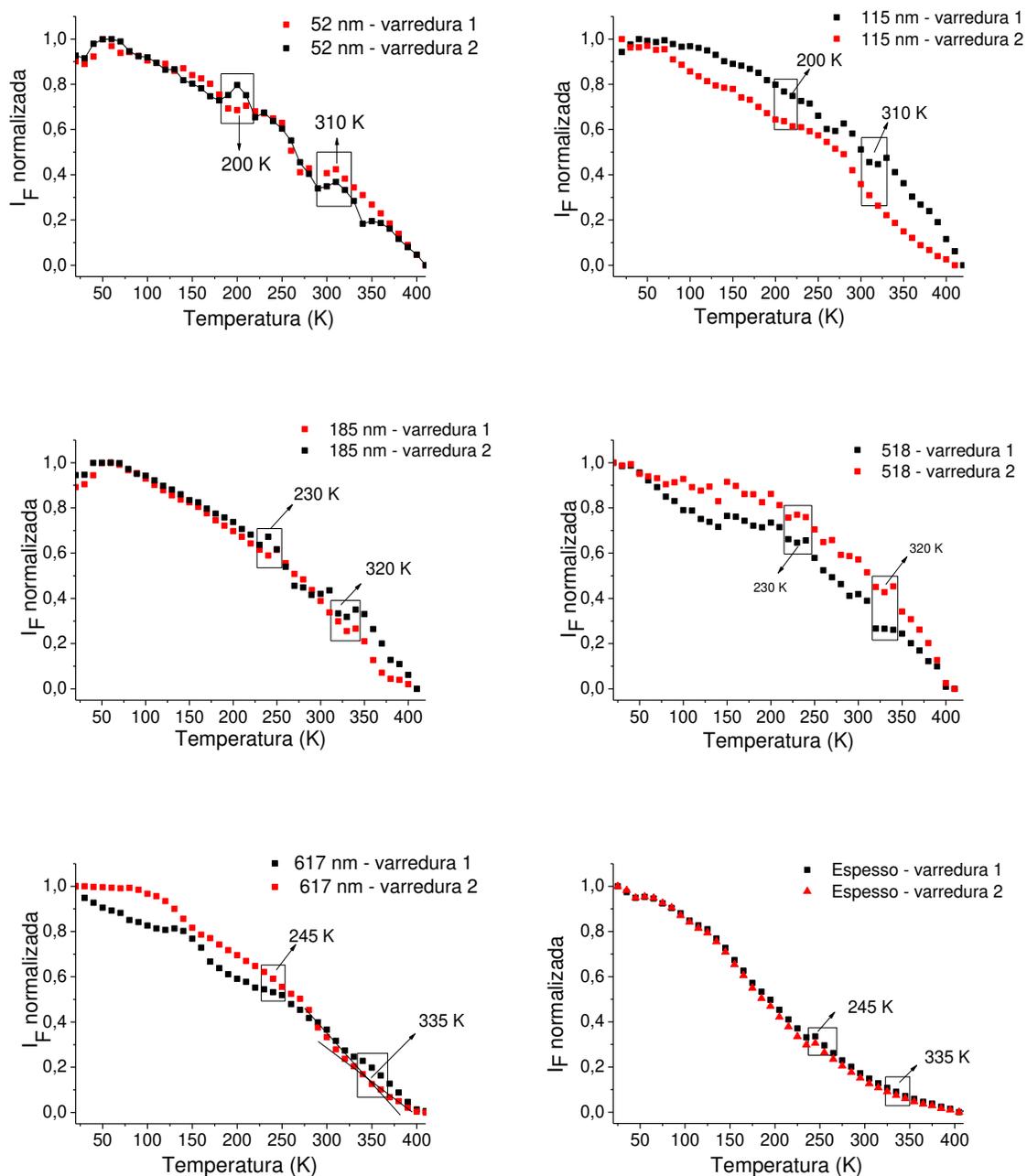
#### 4.3.1 – Filmes de F8BT

A Figura 46 mostra dois exemplos dos espectros de fotoluminescência em diversas temperaturas do filme de F8BT. Os espectros para filmes com outras espessuras estão no anexo 10.



**Figura 46:** Espectros de fluorescência em várias temperaturas dos filmes de F8BT (a) depositados em vidro com espessura de 450 nm (b) espesso com espessura de 50 μm.  $\lambda_{exc} = 442$  nm.

Observando-se os espectros, nota-se que conforme a temperatura do sistema aumenta, os espectros vão se tornando menos intensos e mais alargados. O aumento da temperatura de um sistema fluorescente qualquer leva a uma aceleração dos processos não-radiativos de desativação em detrimento dos processos radiativos. Outros processos inerentes à matriz, como movimentos de grupos e segmentos de cadeia também contribuem para alterações nas intensidades e larguras dos espectros de fluorescência<sup>13</sup>. Devido a esta contribuição inerente à matriz, curvas de intensidade de fluorescência integrada *versus* temperatura (Figura 47) podem fornecer as temperaturas de relaxação de um polímero. A temperatura é definida como sendo o ponto em que o processo de relaxação se inicia e corresponde ao início da mudança do coeficiente angular. Para cada amostra foram realizadas duas séries de medidas que foram classificadas nos gráficos da Figura 47 como varreduras 1 e 2.

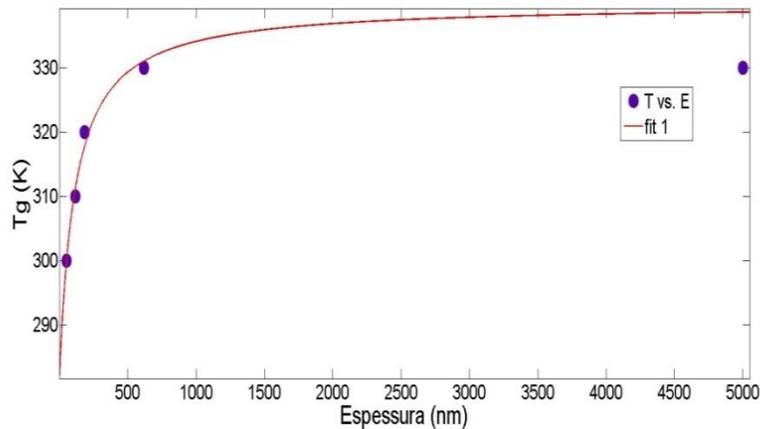


**Figura 47:** Intensidade integrada e normalizada de fluorescência *versus* temperatura para amostras de filmes de F8BT com diferentes espessuras.

Intervalos de temperaturas em que ocorrem as mudanças do coeficiente angular estão marcados para cada uma das curvas e resumidos na Tabela 4. Foram escolhidas as inflexões que ocorrem na faixa de temperatura determinada por DSC e aquelas

descritas na literatura como temperaturas de relaxação do polímero. Para todas as amostras é possível observar duas temperaturas de relaxação: uma entre 200 – 245 K, correspondente à relaxação- $\beta$ <sup>117</sup>, e outra na faixa de 310-335 K, correspondente a  $T_g$ <sup>117</sup>. A relaxação- $\beta$  refere-se aos movimentos dos grupos alifáticos da cadeia lateral e a  $T_g$  refere-se aos movimentos da porção amorfa da cadeia principal<sup>118</sup>.

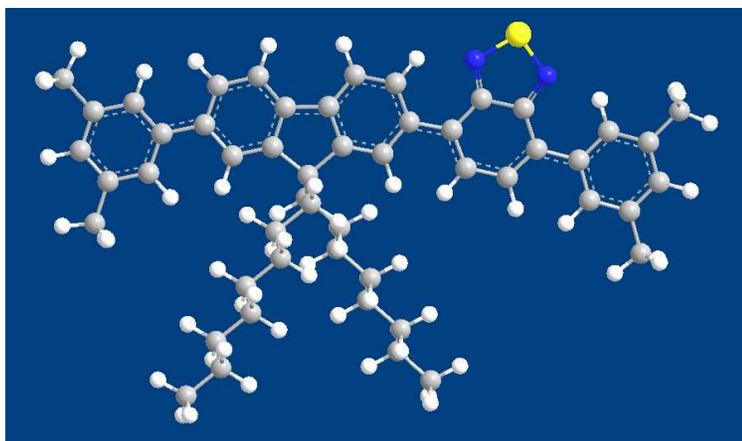
Analisando-se os gráficos (Figura 47) é possível determinar que quanto maior a espessura do filme maior a temperatura de transição vítrea. Isso pode estar atrelado a dois fatores: i. a força de interação polímero-substrato é mais fraca que o efeito de superfície livre, gerado na interface polímero-ar, sugerindo um aumento de mobilidade dos segmentos da cadeia; como esta mobilidade pode ser propagada através do filme, os filmes com espessuras menores sentem mais este efeito que os filmes mais espessos; ii. Filmes mais espessos podem estar organizados de forma que tenha uma densidade de empacotamento maior, aumentando-se, desta maneira, a  $T_g$ . Com as temperaturas de transição vítrea obtidas para os filmes com diferentes espessuras, foi feito o gráfico de  $T_g$  versus espessura, e o ajuste da curva foi obtido usando-se a Equação 6 (Figura 48).



**Figura 48:** Temperatura de transição vítrea versus espessura para o polímero F8BT. Linha vermelha representa o melhor ajuste feito através da equação 6.

Pelo ajuste da curva é possível obter os valores dos parâmetros  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , que representam as interações polímero-substrato e polímero-ar, respectivamente. O valor

de  $\alpha_1$  (0,75) é menor que o encontrado para  $\alpha_2$  (1,62). O valor de  $\alpha_2$  é maior porque o aumento da  $T_g$  com o aumento da espessura sugere que as interações que correm na interface polímero-substrato não são fortes e com isso, a contribuição da interface polímero-ar, que por sua vez aumentam a mobilidade das cadeias, age de forma efetiva nas alterações de  $T_g$ . O valor de  $d_0$  ( $x_0$ ), que representa a escala de comprimento para movimentos cooperativos<sup>48</sup>, encontrado foi de 33,22 nm (Tabela 4). Este comprimento equivale a aproximadamente 27 unidades de F8BT, considerando-se um tamanho de 1,2 nm para cada mero do polímero. A Figura 49 mostra a simulação feita utilizando-se o programa MOPAC para calcular o tamanho de uma unidade (mero) do polímero F8BT. O valor de 27 meros está de acordo com o número de meros encontrados em estudo anterior realizado por de Deus e colaboradores<sup>119</sup>, no qual se verificou para uma série de poli(metacrilato de metila-co-9-metil antrilmetacrilato) que o comprimento de segmento mínimo necessário para a obtenção da mesma temperatura de transição vítrea é de 30-40 meros.

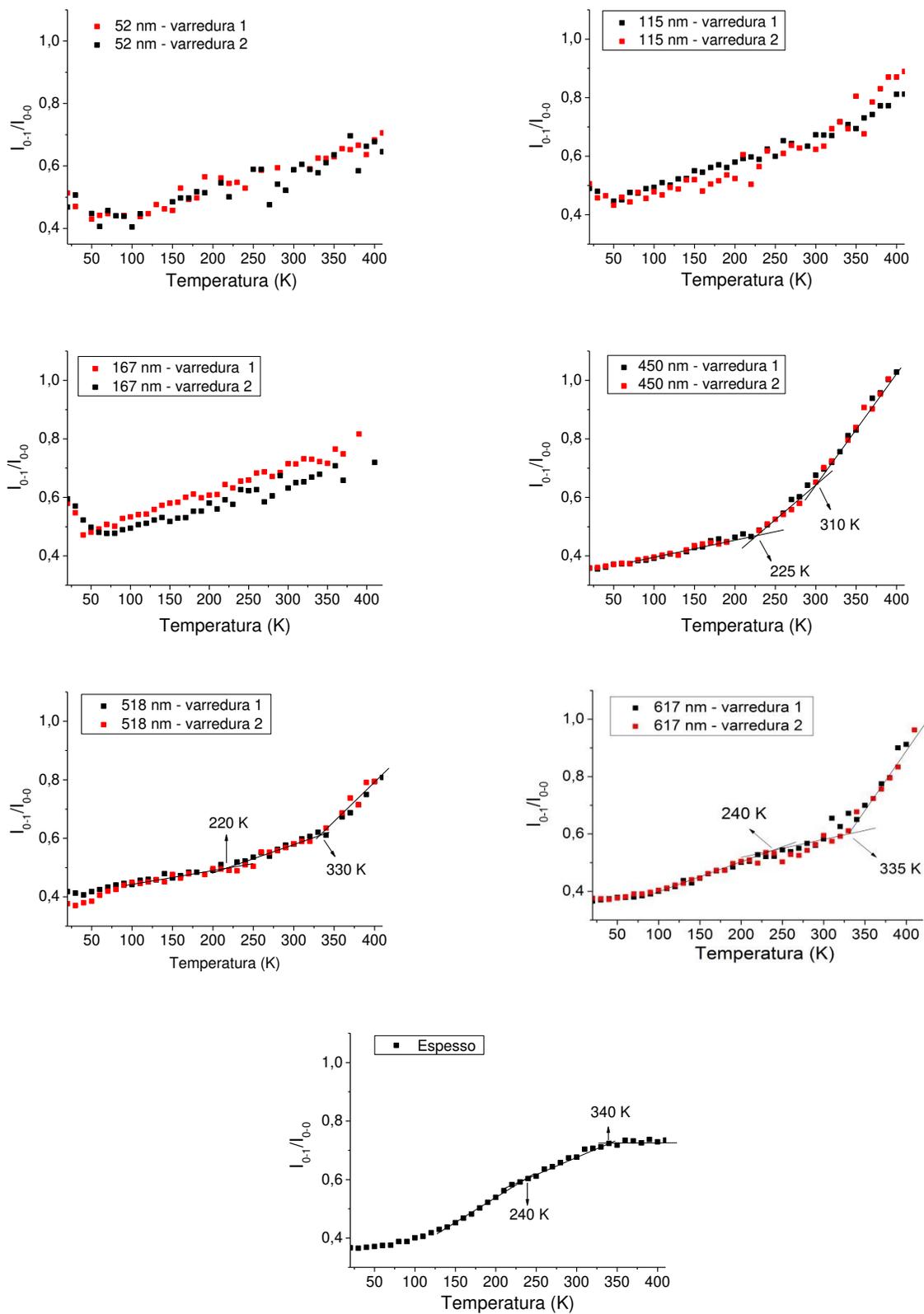


**Figura 49:** Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C de um mero do F8BT, usando-se cálculos semi-empíricos com conjunto de funções de base PM3.

Os ajustes da curva de  $T_g$  versus espessura feitos através de outros modelos, proposto por Keddie (Equação 4) e proposto por Kim (Equação 5), encontram-se no Anexo 11. O modelo de Keddie, que é válido para os casos nos quais ocorre diminuição de  $T_g$  com a diminuição da espessura apresentou uma razoável concordância com valor

de ajuste da curva ( $R^2$  de 0,8313), no entanto, o modelo de Kim, que não explica os casos em que as interações com o substrato são fracas, não forneceu um bom ajuste da curva ( $R^2$  de 0,7188).

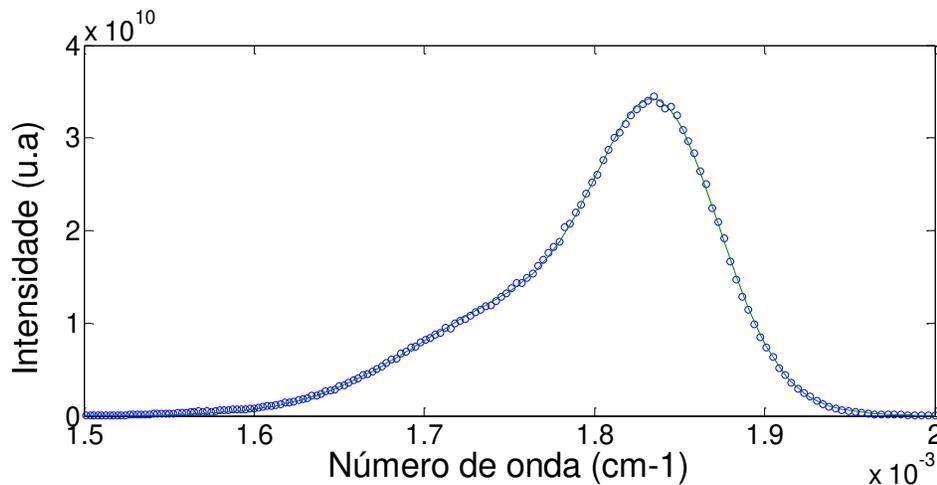
Para as diferentes espessuras foi também analisada a relação entre a intensidade banda 0-1 ( $I_{0-1}$ ) e banda 0-0 ( $I_{0-0}$ ) em função da temperatura (Figura 50). Estas intensidades foram determinadas pela deconvolução espectral utilizando-se funções gaussianas através do programa MatLab R2009a. Os valores das intensidades foram determinados a partir dos espectros da Figura 46 e dos espectros mostrados no Anexo 10. A razão vibrônica  $I_{0-1}/I_{0-0}$ , também chamada de fator de Huang-Rhys (S), é diretamente correlacionada com a energia de relaxação associada com a mudança de geometria molecular dos estados eletrônicos excitado e fundamental, sendo assim, fatores de S maiores são interpretados como maiores mudanças de geometria.



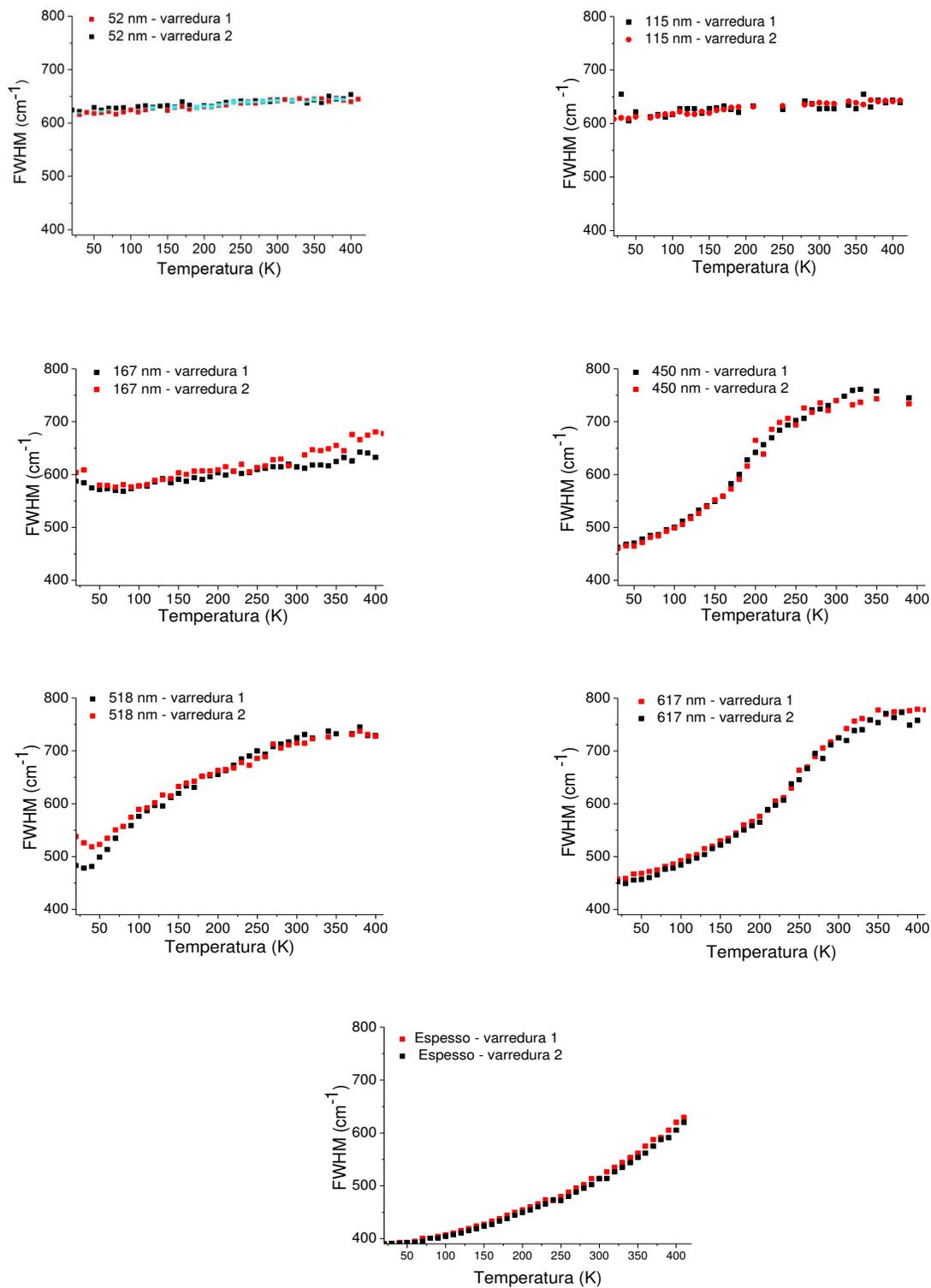
**Figura 50:**  $I_{0-1}/I_{0-0}$  versus temperatura para amostras de filmes de F8BT com diferentes espessuras.

Para todas as amostras ocorreu um aumento do fator S com o aumento de temperatura, o que indica uma mudança estrutural induzida pela temperatura. Em temperaturas baixas os modos ópticos e acústicos encontram-se congelados e com o aumento de temperatura há também um aumento na mobilidade das cadeias, causando uma maior desordem do sistema<sup>120</sup>. É também possível notar que as curvas apresentadas não são lineares, apresentando uma variação de coeficientes angulares em determinadas temperaturas. Para as amostras acima de 450 nm de espessura, as temperaturas nas quais ocorrem estas mudanças de inflexão na curva coincidem com as temperaturas de relaxação térmicas apresentadas na Figura 47. Para as demais espessuras estas mudanças de inflexões não são tão claras.

A FWHM da banda 0-0 foi obtida por deconvolução espectral, usando-se funções gaussianas obtidas com o programa Matlab R2009a. Um exemplo da deconvolução obtida é apresentado na Figura 51. A largura a meia altura (FWHM) da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes finos de F8BT são apresentados na Figura 52.



**Figura 51:** Espectro de emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 450$  nm) do filme de F8BT com 617 nm de espessura a 200K. (- o-) valores experimentais, ( — ) ajuste usando-se duas gaussianas.



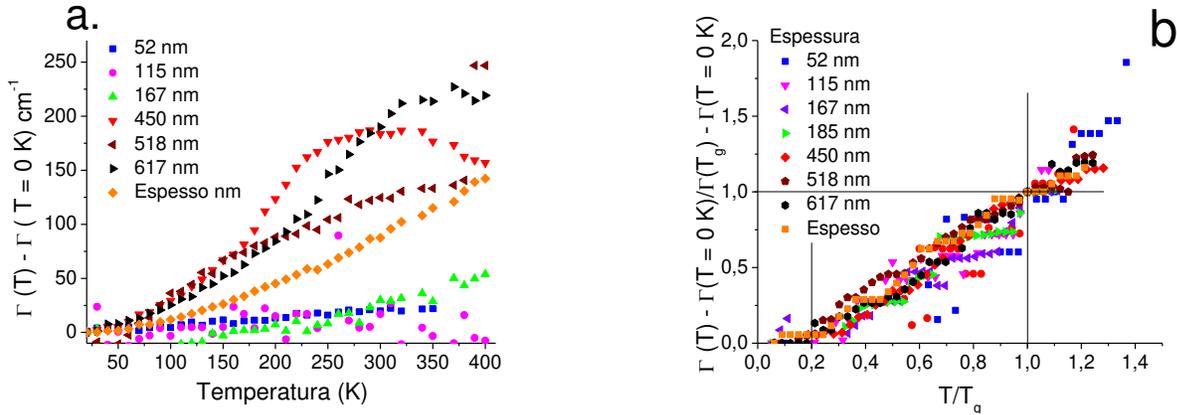
**Figura 52:** Curvas de largura à meia-altura (banda 0-0) versus temperatura de filmes do F8BT com diferentes espessuras.

Quando a temperatura é baixa, a largura da banda 0-0 é menor porque os processos de relaxação das cadeias poliméricas ocorrem muito mais lentamente que o decaimento dos estados excitados. Conforme a temperatura aumenta, as taxas com que ocorrem os processos de relaxação se tornam comparáveis as do decaimento do estado excitado. Dessa maneira, é de se esperar que, a exemplo do observado para as curvas de  $I_F$  versus  $T$ , a variação da largura à meia-altura com a temperatura ocorra de modo não-monotônico e sofra uma mudança no coeficiente angular sempre que um processo inerente ao meio ocorrer. Essas mudanças no coeficiente podem ser relacionadas aos processos de relaxação do meio e estes valores podem ser comparados aos obtidos nos tratamentos anteriores<sup>121</sup>.

Quando comparamos as temperaturas de relaxação obtidas através dos espectros de intensidade integrada versus temperatura com os gráficos de FWHM versus temperatura, observamos algumas diferenças. Uma vez que não é possível obter dados acurados a temperaturas altas porque os espectros são largos e de baixa intensidade, ficando assim a convolução do espectro para determinação da banda 0-0 prejudicada, e já que a  $T_g$  do F8BT ocorre acima de 300 K, os valores encontrados usando-se a intensidade integrada (Figura 47) e os gráficos de  $I_{0-1}/I_{0-0}$  vs  $T$  (Figura 50) são mais confiáveis e por isso foram usados na construção da curva de  $T_g$  versus espessura.

A FWHM extrapolada para a temperatura de 0 K pode ser atribuída ao alargamento inhomogêneo,  $\Gamma_{inh}$ , como resultado da heterogeneidade do ambiente não relaxado ao redor do fluoróforo. Observando os dados da Figura 52 temos que o  $\Gamma_{inon}$  0 K aumenta de  $386\text{ cm}^{-1}$  (espesso) até  $639\text{ cm}^{-1}$  (52 nm) (Tabela 4). Assim, temos a relação de que quanto maior a espessura do filme, maior a  $T_g$  e menor o alargamento, ou seja, filmes mais espessos encontram-se localmente mais organizados com microambientes menos heterogêneos. Isso pode ser explicado pela presença de conformações de cadeia fora do equilíbrio que surgem da rápida perda de solvente para os filmes produzidos por *spin coating*. Para estimar a contribuição o alargamento homogêneo  $\Gamma_{hom}$ , assume-se que o  $\Gamma_{inon}$  é independente da temperatura em uma faixa de 20-100 K, e que o  $\Gamma_{hom}$  pode ser dado pela diferença entre o alargamento espectral a

certa temperatura  $T$ ,  $\Gamma(T)$ , e o valor extrapolado em 0K,  $\Gamma(T=0)$ . O alargamento homogêneo em função da temperatura é apresentado na Figura 53.



**Figura 53:** (a) Alargamento espectral diferencial para da banda 0-0 do filme F8BT com diferentes espessuras; (b) Alargamento espectral reduzido  $\Gamma(T) - \Gamma(T = 0 \text{ K}) / \Gamma(T_g) - \Gamma(T = 0 \text{ K})$  versus temperatura reduzida  $T/T_g$  para as amostras de F8BT com diferentes espessuras.

Observando a Figura 53-a temos que a dependência do alargamento homogêneo a baixas temperaturas ( $T < 100 \text{ K}$ ) é pequena e muito similar para todas as espessuras. Acima de 100 K é possível observar dois conjuntos de dependência com a temperatura: o primeiro no qual se encontram os filmes com espessuras entre 52 nm e 167 nm com alargamentos homogêneos que vão de 0 a  $54 \text{ cm}^{-1}$ , e um segundo para os filmes com espessuras maiores que 450 nm com alargamento variando de 0 a  $220 \text{ cm}^{-1}$ . Desta maneira, inversamente ao observado para o  $\Gamma_{\text{inom}}$ , o  $\Gamma_{\text{hom}}$  é maior para espessuras acima de 450 nm e possuem o mesmo comportamento de espesso. Isto pode estar atrelado à restrição biaxial gerada pelo substrato, causando uma diminuição nas taxas dos processos de relaxação rotacional ou conformacional. As curvas obtidas com uma segunda corrida, de todas as espessuras, realizada de maneira semelhante ao apresentado na Figura 53-a encontram-se no Anexo 12.

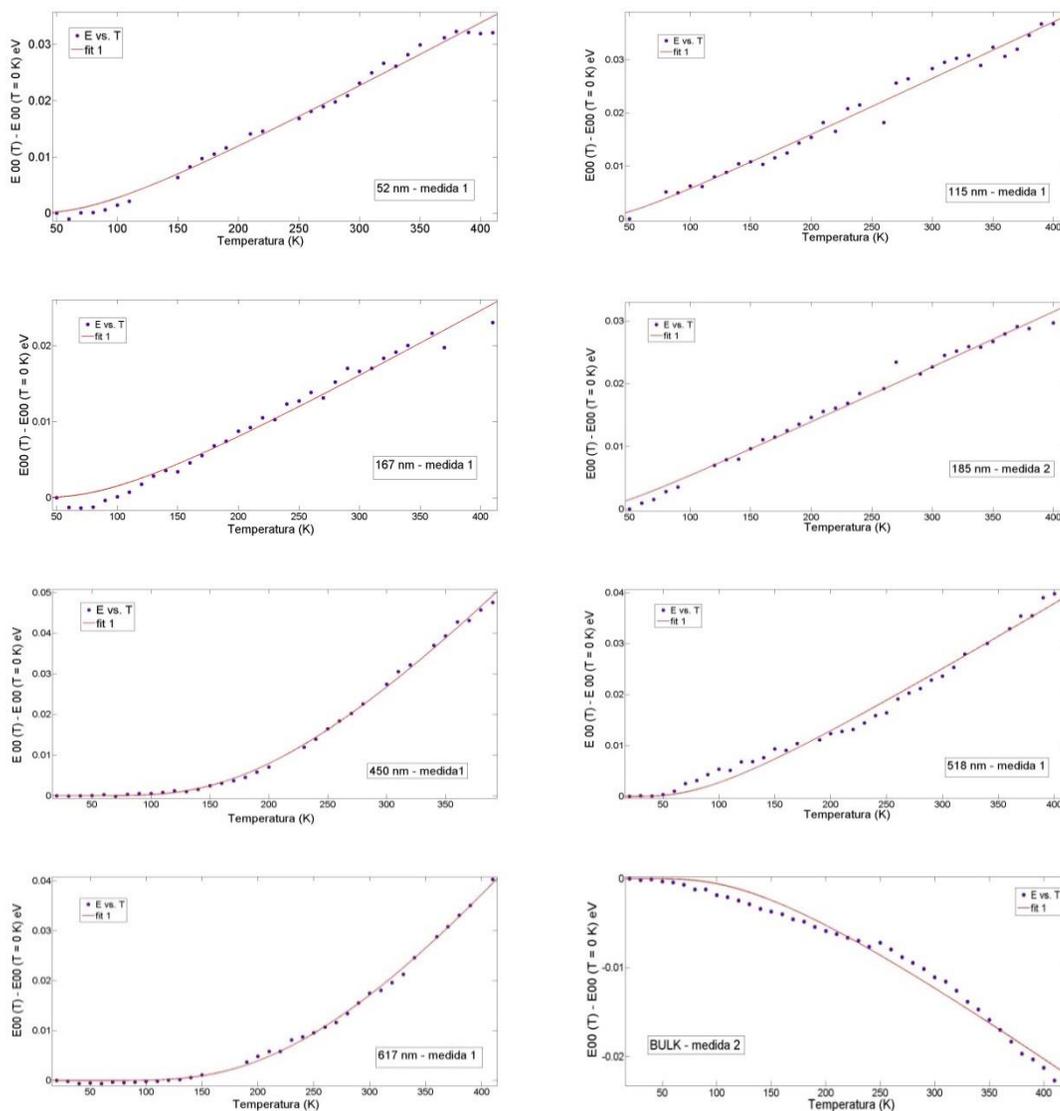
A dependência da temperatura das larguras de linha homogêneas a baixas temperaturas pode ser descrita pela Equação 42 com o coeficiente de energia ( $\alpha$ ) sendo aproximadamente 1,3 quando a difusão espectral for o processo mais importante ocorrendo no sistema<sup>82,83</sup>. Assim, ajustando-se as curvas experimentais da Figura 53-a, temos os seguintes valores de coeficiente de energia  $\alpha$  (52 nm) =  $2,0 \pm 0,5$ ,  $\alpha$  (115 nm)

=  $1,7 \pm 0,5$ ,  $\alpha$  (167 nm) =  $1,9 \pm 0,4$ ,  $\alpha$  (185 nm) =  $1,7 \pm 0,3$ ,  $\alpha$  (450 nm) =  $1,4 \pm 0,1$ ,  $\alpha$  (518 nm) =  $1,1 \pm 0,1$ ,  $\alpha$  (617 nm) =  $1,4 \pm 0,1$ ,  $\alpha$  (espesso) =  $1,2 \pm 0,1$  (Tabela 4). Todos os filmes, considerando seus respectivos erros, estão na faixa esperada para o processo de difusão espectral dependente da temperatura.

Um comportamento geral da dependência do alargamento espectral homogêneo com a temperatura pode ser obtido usando-se propriedades reduzidas,  $\frac{\Gamma(T) - \Gamma(T=0 K)}{\Gamma(T_g) - \Gamma(T=0 K)}$  e  $T/T_g$ <sup>83,85</sup> (Figura 53-b). Com os valores de  $T_g$  obtidos a partir das curvas apresentadas na Figura 47. E como esperado, todos os filmes possuem o mesmo comportamento usando-se as propriedades reduzidas.

Em resumo, podemos classificar os filmes em dois blocos: espessuras de 52-167 nm que induzem maiores alargamentos inomogêneos (52 nm –  $452 \text{ cm}^{-1}$ ; 115 nm  $439 \text{ cm}^{-1}$ ; 167 nm –  $422 \text{ cm}^{-1}$ ;) e, portanto possuem ambientes cibotáticos mais heterogêneos para os fluoróforos inseridos na matriz; e espessuras maiores que 450 nm que possuem  $T_g$  maiores e menores alargamentos inomogêneos (450 nm –  $323 \text{ cm}^{-1}$ ; 518 nm  $-341 \text{ cm}^{-1}$ ; 617 nm –  $322 \text{ cm}^{-1}$ ; espesso –  $245 \text{ cm}^{-1}$ ), com ambientes mais homogêneos ao longo da matriz. O  $\Gamma_{\text{hom}}$  é inversamente proporcional a  $T_g$  e ao  $\Gamma_{\text{inom}}$ .

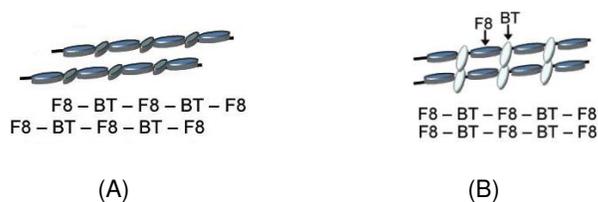
Além do alargamento espectral e das temperaturas de transição vítrea, outro fenômeno que pode ser observado é um pequeno deslocamento banda 0-0 dos espectros de emissão para o vermelho da amostra espessa, enquanto que para os demais filmes (finos) ocorre deslocamento para o azul. Estas mudanças espectrais foram ajustadas usando-se a equação 43 são apresentadas na Figura 54. As medidas foram realizadas em duplicata e os gráficos da segunda medida encontram-se no Anexo 13.



**Figura 54:** Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes F8BT com diferentes espessuras (sustentados em vidro) e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da Equação 43.

Para polímeros conjugados o deslocamento para o azul nos espectros de fotoluminescência está associado ao aumento da desordem conformacional ao longo da cadeia, o que diminui o comprimento de conjugação efetiva<sup>122</sup>. No caso do polímero em questão, F8BT, o alinhamento das cadeias causado pelo processo de fabricação dos filmes por *spin coating*, favorece a formação da conformação mais planar, chamada de estrutura alternada. Nesta conformação as unidades fluoreno (F8) de uma cadeia está próxima a uma unidade benzotiadiazol (BT) da cadeia vizinha<sup>123</sup>. Esta conformação

diminui a mobilidade eletrônica, uma vez que os elétrons, que são altamente localizados nas unidades BT, são menos capazes de saltarem de uma unidade BT para a outra unidade BT situada na cadeia vizinha quando estas cadeias não estão alinhadas entre si<sup>89</sup>.



**Figura 55:** Ilustração esquemática (A) estrutura alternada (B) estrutura alinhada do F8BT<sup>123</sup>.

O caminho de decaimento do éxciton nos filmes de F8BT também é afetado quando o polímero adquire a conformação mais planar perto do substrato, ocorrendo um aumento da emissão a partir de estados de maior energia nos casos em que a conformação alternada é observada<sup>123</sup>. Grey e colaboradores<sup>120</sup> propuseram que a emissão a partir de estados de menor energia acontece devido aos contatos entre cadeias e desta forma o deslocamento dos espectros para azul é observado quando a conformação da cadeia inibe a migração excitônica para os sítios menos energéticos. E com isso, podemos concluir que o aumento de temperatura em filmes finos favorece a conformação planar da cadeia polimérica.

Com o ajuste das curvas de deslocamento espectral *versus* temperatura usando a Equação 43, calcula-se o parâmetro  $a$ , correspondente à força de interação elétron-fônon, e a temperatura de fônon  $\theta$  (Tabela 4).

Tabela 4: Parâmetros para as interações elétron-fônon ( $a$ ); temperatura de fônon ( $\theta$ ), coeficiente de qualidade de ajuste do gráfico ( $R$ ) da Equação 43 (Figura 54);  $\alpha$  (do ajuste das curvas da Figura 54-a, Equação 42);  $\Gamma_{incom}$  obtido por extrapolação das curvas da Figura 52;  $T_g$  e temperatura de relaxação  $\beta$  (Figura 47). Todos os parâmetros referem-se às amostras de F8BT na forma de filme em várias espessuras.

Espessura (nm)	$a$ (meV)	$\theta$ (K)	$R$	$\alpha$	$\Gamma_{incom}$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_\beta$ (K)	$T_g$ (K)
52_1	14 ± 3	106 ± 20	0,9905	2,0 ± 0,5	639	200	310
52_2	9 ± 2	179 ± 42	0,9817		615		
115_1	6 ± 2	114 ± 33	0,9825	1,7 ± 0,4	602	200	310
115_2	4 ± 1	81 ± 18	0,9934		620		
167_1	13 ± 3	88 ± 22	0,9797	1,9 ± 0,4	586	x	x
167_2	12 ± 1	52 ± 29	0,9802		596		
185_1	17 ± 3	92 ± 41	0,9885	1,7 ± 0,3	610	230	320
185_2	14 ± 1	92 ± 28	0,9877		456		
450_1	118 ± 10	686 ± 27	0,9984	1,4 ± 0,2	458	230	320
450_2	104 ± 10	641 ± 28	0,9976		456		
518_1	170 ± 4	264 ± 42	0,9865	1,1 ± 0,1	482	230	320
518_2	180 ± 3	290 ± 35	0,9927		479		
617_1	138 ± 14	852 ± 32	0,9979	1,4 ± 0,1	451		
617_2	87 ± 8	719 ± 28	0,9979		455		
Esposso_1	11 ± 5	306 ± 97	0,9301	1,2 ± 0,1	386	245	330
Esposso_2	18 ± 5	420 ± 64	0,9763		388		

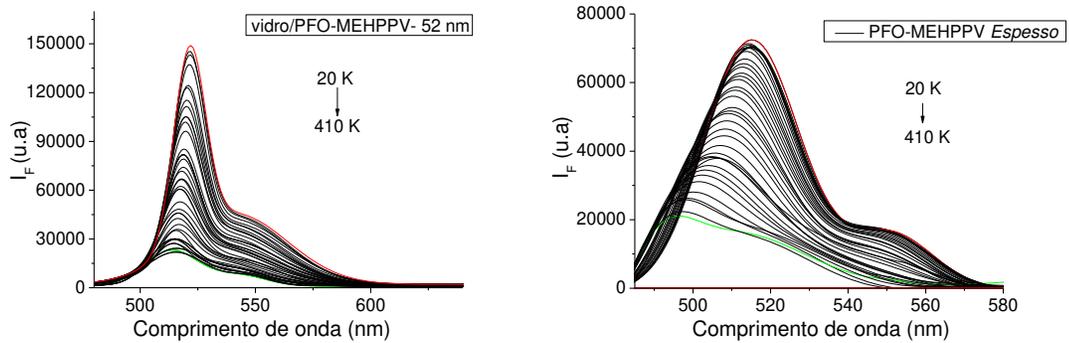
Valores de  $a$  entre 4 e 17 meV para filmes com menores espessuras são muito menores que os encontrados para os filmes espessos acima de 450 nm (87 – 180 meV), indicando menor eficiência de acoplamento.

Foi proposto que a temperatura de fônon  $\theta$  induz perceptíveis excitações de vibrações térmicas em  $T_{exp} = \theta/3$ , o que nos fornece uma média de  $T_{exp}$  de 40 K para os filmes finos com espessura abaixo de 185 nm e de 173 K para os filmes com mais de 450 nm. Estas temperaturas poderiam estar relacionadas com os primeiros movimentos de pequenos grupos da cadeia lateral, chamadas de relaxação  $\gamma$ , que é relatado na literatura com temperaturas em torno de 120 K<sup>117</sup>.

#### 4.3.2 – Filmes de PFO-MEHPPV

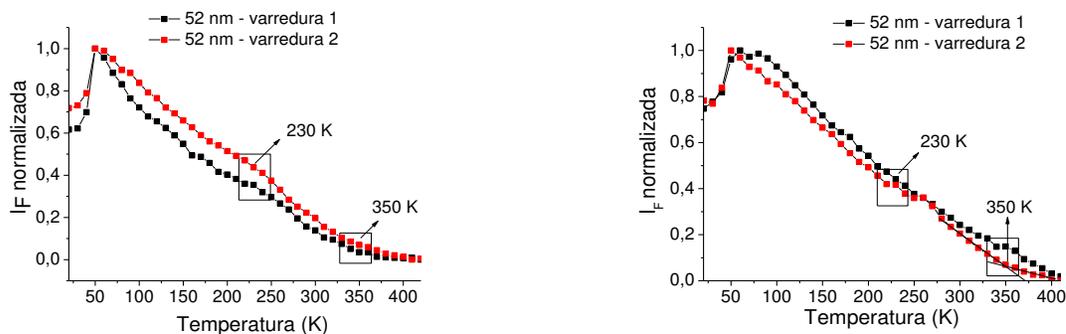
A Figura 56 mostra dois exemplos dos espectros de fotoluminescência em diversas temperaturas do filme de PFO-MEHPPV. Os espectros de luminescência do polímero em questão com outras espessuras são apresentados no anexo 14. Os

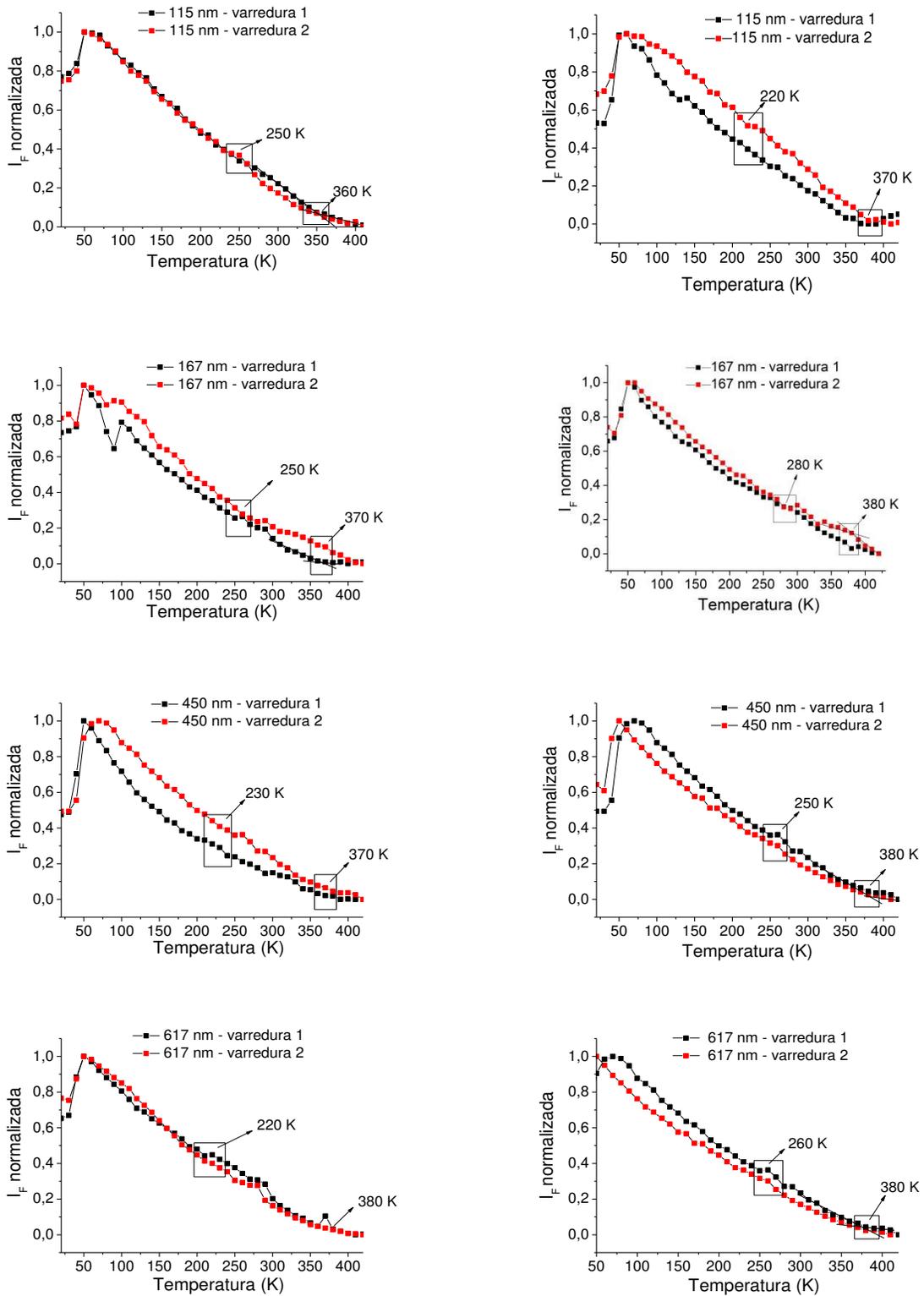
mesmos tratamentos realizados para o F8BT foram feitos com os filmes de PFO-MEHPPV.



**Figura 56:** Espectros de fluorescência em diversas temperaturas dos filmes de PFO-MEHPPV (a) suportado em vidro com espessura de 52 nm (b) autossustentado com espessura de 50  $\mu\text{m}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 442$  nm.

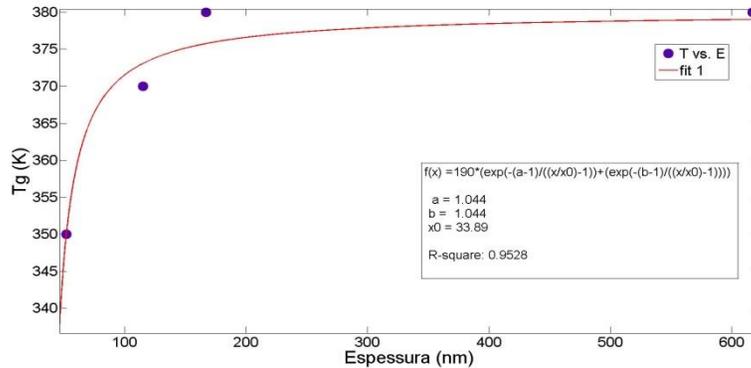
Novamente, o aumento de temperatura do sistema causa diminuição na intensidade e alargamento do espectro. As curvas obtidas de intensidade integrada e normalizada *versus* temperatura são mostradas na Figura 57. As amostras de filmes finos do PFO-MEHPPV foram feitas sobre vidro e vidro recoberto com ITO para que possíveis alterações fotofísicas dependentes do tipo de substrato fossem avaliadas.





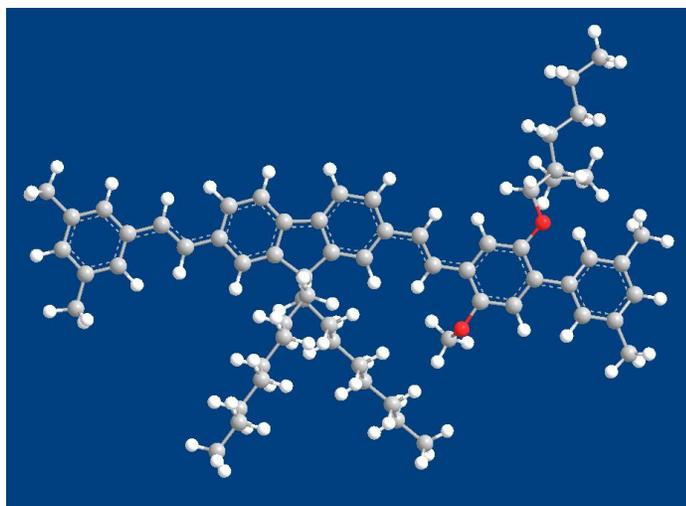
**Figura 57:** Intensidade integrada de fluorescência versus temperatura para amostras de filmes de PFO-MEHPPV sustentado em ITO (esquerda) e vidro (direita) com diferentes espessuras.

Pelas curvas da Figura 57 é possível identificar duas temperaturas de relaxação: uma entre 220 – 250 K, correspondente à relaxação- $\beta$ <sup>124</sup>, e outra na faixa de 350-380 K, correspondente a  $T_g$ . Assim como observado para os filmes de F8BT, analisando-se os gráficos apresentados na Figura 57 notamos que quanto maior a espessura do filme maior a temperatura de transição vítrea. E novamente, isso pode estar atrelado ao fato da interação polímero-substrato ser mais fraca que o efeito de superfície livre gerado na interface polímero-ar; e que os filmes mais espessos podem estar organizados de forma que tenham uma densidade de empacotamento maior, aumentando-se, desta maneira, a  $T_g$ . Um gráfico de  $T_g$  versus espessura ajustado pela Equação 3 é apresentado na Figura 58.



**Figura 58:** Temperatura de transição vítrea versus espessura dos filmes de PFO-MEHPPV sustentados em vidro.

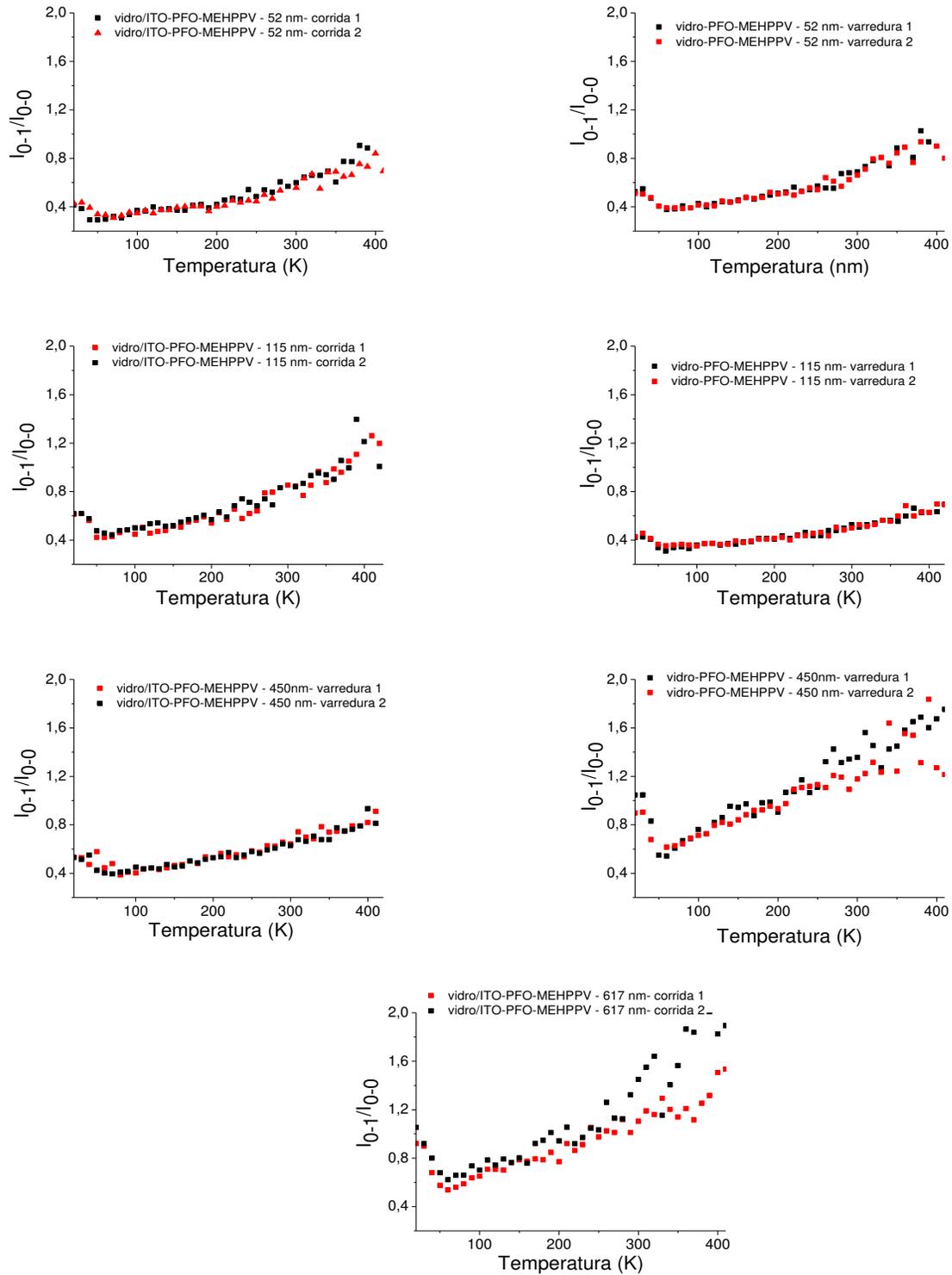
Os parâmetros  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  da Equação 6, representado no gráfico por a e b respectivamente, apresentam valores próximos, mostrando que neste caso as contribuições de interação polímero-substrato e polímero-ar desempenham um importante papel na  $T_g$  do material. O valor de  $d_0$  ( $x_0$ ), que representa a escala de comprimento para movimentos cooperativos<sup>48</sup>, teve um valor similar ao encontrado para o semicondutor F8BT e foi de 34 nm. Este valor de comprimento corresponde à aproximadamente 23 unidades PFO-MEHPPV. O tamanho de um mero do PFO-MEHPPV foi obtido por simulação utilizando-se o programa MOPAC, Figura 59.



**Figura 59:** Estrutura molecular simulada no vácuo à 298,15°C de um mero do PFO-MEHPPV, usando-se cálculos semi-empíricos com conjunto de funções de base PM3.

Os ajustes da curva de  $T_g$  *versus* espessura feitos através de outros modelos, de Keddie Equação 4 e proposto por Kim Equação 5 (Anexo 15) também forneceram um bom ajuste para este material. No ajuste fornecido pelo modelo proposto por Kim e colaboradores, os valores de  $k$  (19,43) e  $\xi$  (19,65), que representam parâmetros ajustáveis de escala de comprimento que contribuem respectivamente para as interações polímero-substrato e polímero-ar, são valores muito próximos um do outro. Isto está de acordo com os valores de interação polímero-substrato e polímero-ar encontrados através da equação Equação 3 é apresentados na Figura 58, os quais também são praticamente os mesmos valores para ambas as interações.

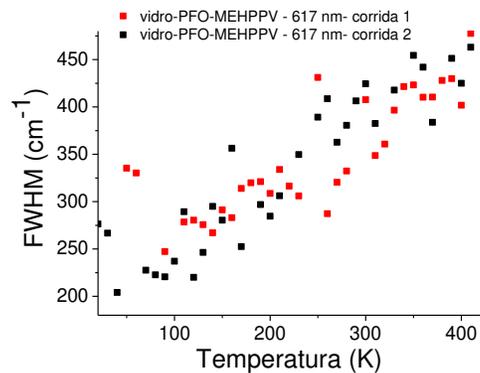
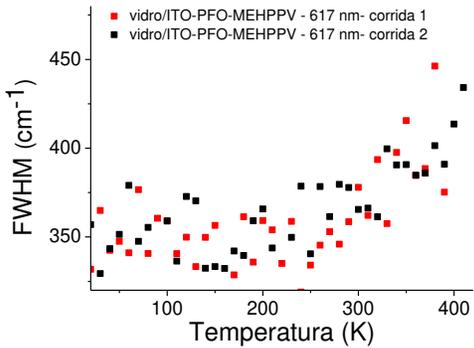
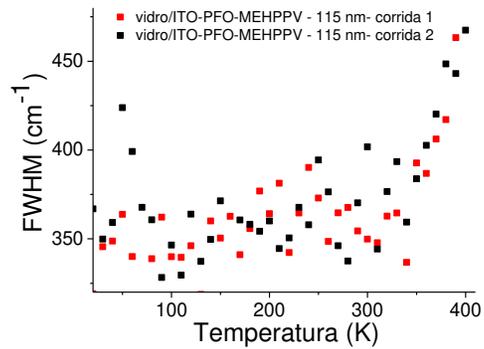
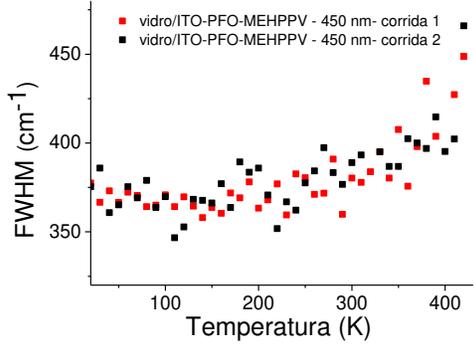
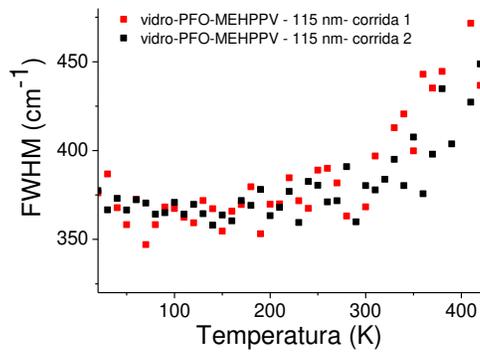
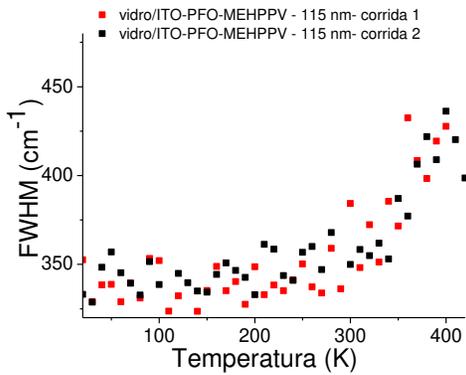
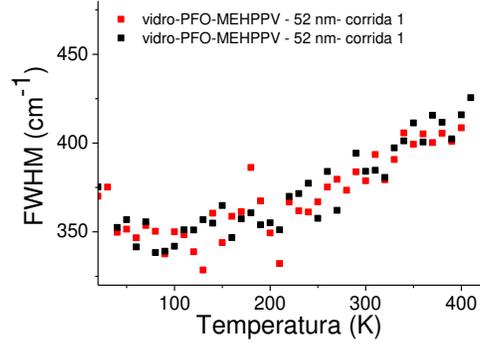
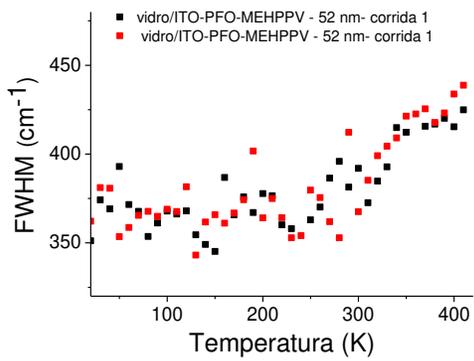
Para as diferentes espessuras foi também analisada a relação entre a intensidade banda 0-1 e banda 0-0 em função da temperatura (Figura 60). As medidas foram feitas em duplicata e para as amostras depositadas em vidro (vidro/PFO-MEHPPV) e vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/PFO-MEHPPV).

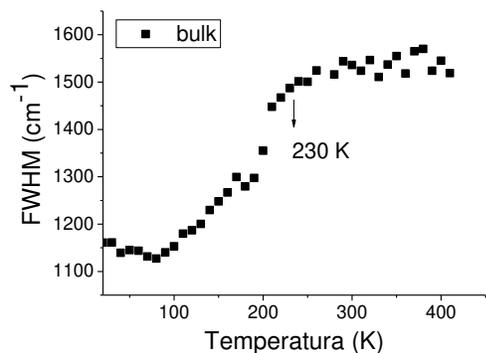


**Figura 60:**  $I_{0-1}/I_{0-0}$  versus temperatura para amostras de filmes de PFO-MEHPPV depositados por *spin coating* em substrato de vidro/ITO com diferentes espessuras.

Como anteriormente observado para o F8BT, para as amostras de PFO-MEHPPV também ocorreu um aumento do fator S ( $I_{0-1}/I_{0-0}$ ) com o aumento de temperatura indicando uma mudança estrutural induzida pela temperatura. Além disso, mudanças de inflexão na curva  $I_{0-1}/I_{0-0}$  *versus* temperatura também estão próximas das temperaturas de relaxação do polímero. Estas mudanças, no entanto, não estão bem definidas como nos gráficos apresentados para o F8BT, o que pode ser explicado pelo fato de a  $T_g$  deste material ser superior a  $T_g$  do F8BT e sendo os espectros largos e de baixa intensidade a temperaturas mais altas, as bandas 0-0 e 0-1 não são bem estruturadas nestas altas temperaturas.

A largura a meia altura (FWHM) da banda 0-0 de emissão em função da temperatura dos filmes com diferentes espessuras do PFO-MEHPPV são apresentadas na Figura 61.

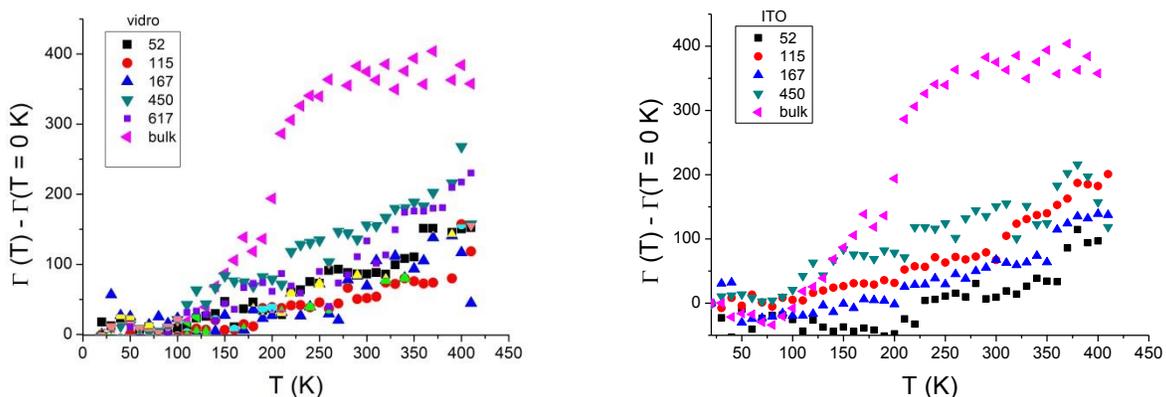




**Figura 61:** Curvas de largura à meia-altura (banda 0-0) versus temperatura dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras em vidro (direita) e vidro recoberto com ITO (esquerda).

A FWHM extrapolada para a temperatura de 0 K pode ser atribuída ao alargamento inhomogêneo,  $\Gamma_{\text{inom}}$ , como resultado da heterogeneidade do ambiente não relaxado ao redor do fluoróforo. Observando os dados da Figura 61, os valores de  $\Gamma_{\text{inom}}$  estão em torno de  $350 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 4) para a espessura de 52 nm até 450 nm, e é independente do tipo de substrato. O valor de  $\Gamma_{\text{inom}}$  encontrado para o filme espesso é de  $1161 \text{ cm}^{-1}$ . Temos então a relação que quanto maior a espessura maior a  $T_g$  e maior o alargamento inhomogêneo, ou seja, filmes mais espessos encontram-se localmente menos organizados. Diferentemente do observado para os filmes de F8BT, o substrato estaria favorecendo algum grau de organização nos filmes finos em relação ao espesso.

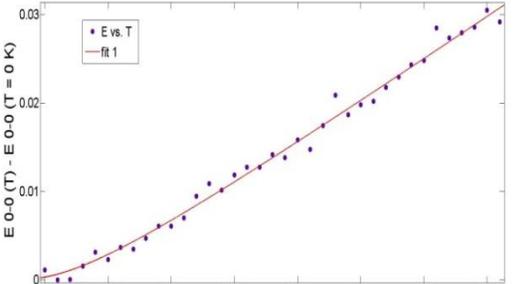
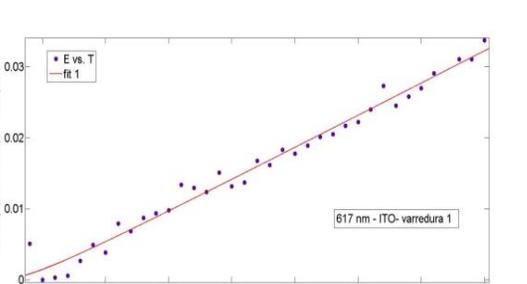
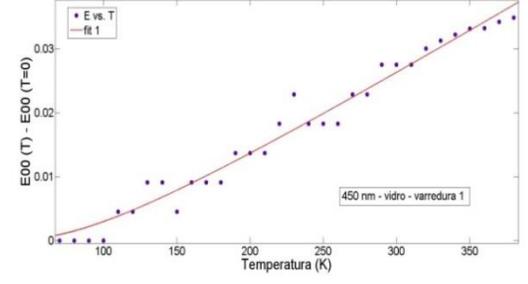
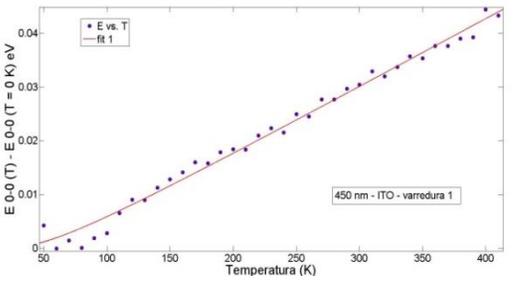
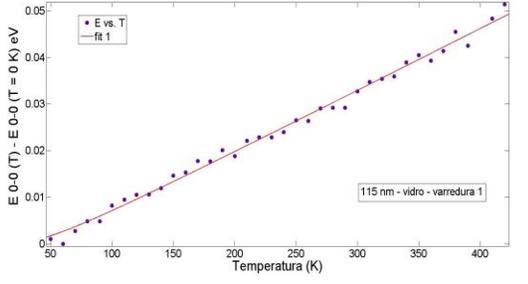
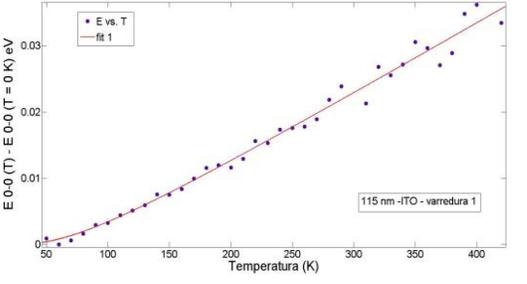
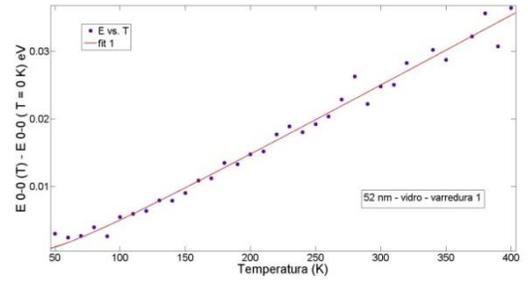
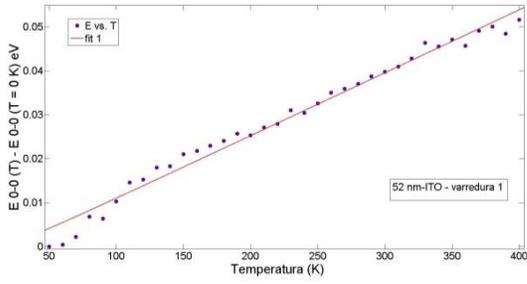
A Figura 62 mostra a contribuição do alargamento homogêneo,  $\Gamma_{\text{hom}}$ , para as amostras sustentadas em vidro (Figura 62-a) e em vidro recoberto com ITO (Figura 62-b). E novamente, como observado para o F8BT, a dependência a baixas temperaturas ( $T < 100 \text{ K}$ ) é muito similar para todos os filmes estudados. As medidas foram feitas em duplicata e os gráficos correspondentes à segunda varredura encontram-se no Anexo 16.

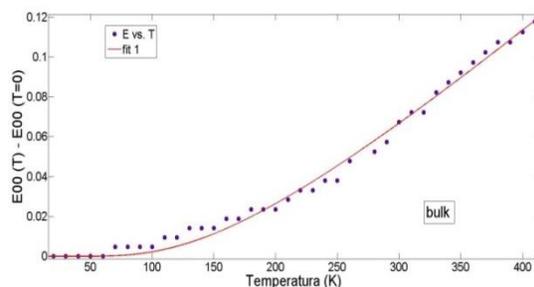


**Figura 62:** Alargamento espectral diferencial para banda 0-0 dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras, sustentados em vidro (esquerda) e em vidro recoberto com ITO (direita).

Ajustando-se as curvas experimentais da Figura 62, temos os seguintes valores de coeficiente de energia para as amostras sustentadas em vidro:  $\alpha$  (52 nm) =  $2,1 \pm 0,6$ ,  $\alpha$  (115 nm) =  $2,0 \pm 0,7$ ,  $\alpha$  (167 nm) =  $2,3 \pm 0,9$ ; (450 nm) =  $1,1 \pm 0,3$ ;  $\alpha$  (espesso) =  $1,3 \pm 0,2$ . As amostras sustentadas em vidro recoberto com ITO, por sua vez, apresentaram os seguintes valores:  $\alpha$  (52 nm) =  $2,3 \pm 0,6$ ,  $\alpha$  (115 nm) =  $2,1 \pm 0,5$ ,  $\alpha$  (167 nm) =  $2,2 \pm 0,5$ ; (450 nm) =  $1,7 \pm 0,4$  (Tabela 5). Todos os filmes, considerando seus respectivos erros, estão na faixa esperada de  $\alpha$ , para o processo de difusão espectral dependente da temperatura.

Para as amostras de PFO-MEHPPV o deslocamento banda 0-0 dos espectros de emissão com o aumento de temperatura ocorrem para azul em todos os filmes. Estas mudanças espectrais ajustadas usando-se a Equação 43 são apresentadas na Figura 63. As medidas foram feitas em duplicata e a segunda varredura é apresentada no Anexo 17.





**Figura 63:** Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes PFO-MEHPPV com diferentes espessuras sustentados em vidro e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da equação 43.

Sendo o PFO-MEHPPV um polímero conjugado, o deslocamento para o azul nos espectros de fotoluminescência observados para todos os filmes está associado ao aumento da desordem conformacional ao longo da cadeia, o que diminui o comprimento de conjugação efetiva<sup>122</sup>. Planaridade e restrição biaxial fazem com que o deslocamento para o azul seja menor nos filmes finos em comparação com o espesso.

Para este material, o ajuste feito usando-se a Equação 43 nos fornece valores de “a” para o espesso (130 meV) maior aqueles apresentados pelos filmes finos (4,0 – 27,0 meV), e como apresentado para o F8BT, a menor eficiência de acoplamento ocorre para os filmes mais finos (Tabela 5).

Os valores de  $T_{exp}$  encontrados variaram de 20 K a 155 K, sendo maior para a amostra espesso (Tabela 5).

Tabela 5: Parâmetros para as interações elétron-fônon ( $a$ ); temperatura de fônon ( $\theta$ ), coeficiente de qualidade de ajuste do gráfico ( $R$ ) da Equação 43 (Figura 63);  $\alpha$  (do ajuste das curvas da Figura 61, Equação 42);  $\Gamma_{inon}$  obtido por extrapolação das curvas da Figura 61;  $T_g$  e temperatura de relaxação  $\beta$  (Figura 57). Todos os parâmetros referem-se às amostras de PFO-MEHPPV na forma de filme em várias espessuras.

Espessura (nm)	Substrato	$a$ (meV)	$\theta$ (K)	$R$	$\alpha$	$\Gamma_{inon}$ (cm <sup>-1</sup> )	$T_\beta$ (K)	$T_g$ (cm <sup>-1</sup> )
52	Vidro-1	$10 \pm 2$	$177 \pm 30$	0,9822	$2,1 \pm 0,6$	~350	230	350
	Vidro-2	$7 \pm 2$	$130 \pm 22$	0,9959				
	ITO-1	$4 \pm 2$	$50 \pm 20$	0,9802	$2,3 \pm 0,6$		230	350
	ITO-2	$4 \pm 2$	$49 \pm 25$	0,9771				
115	Vidro-1	$8 \pm 1$	$115 \pm 22$	0,9921	$2,0 \pm 0,7$	~350	250	360
	Vidro-2	$14 \pm 2$	$214 \pm 18$	0,9965				
	ITO	$11 \pm 2$	$196 \pm 40$	0,9841	$2,1 \pm 0,5$		280	370
	ITO	$17 \pm 3$	$251 \pm 50$	0,9678				
450	Vidro-1	$27 \pm 6$	$255 \pm 56$	0,9716	$1,1 \pm 0,3$	~360	230	370
	ITO-1	$9 \pm 2$	$140 \pm 30$	0,9869	$1,7 \pm 0,4$	~350	250	380
	ITO-2	$13 \pm 3$	$205 \pm 30$	0,9896				
617	Vidro-1	$9 \pm 1$	$150 \pm 20$	0,9795	$1,5 \pm 0,2$	~350	220	380
	ITO-1	$5 \pm 1$	$97 \pm 20$	0,9782		~250	260	380
	ITO-2	$10 \pm 2$	$209 \pm 30$	0,9803	$1,4 \pm 0,3$			
Espeço		$129 \pm 22$	$476 \pm 24$	0,9919	$1,3 \pm 0,2$	1161	230	375

### Conclusões deste tópico

Neste tópico foi investigada a influência da espessura de filmes nas temperaturas de transição térmica de dois derivados do polifluoreno: F8BT suportado em vidro e PFO-MEHPPV suportado em vidro e vidro recoberto com ITO. Foi feita a comparação entre os valores determinados experimentalmente para a  $T_g$  e as previsões de modelos encontrados na literatura. Para ambos os polímeros e dentro da faixa de espessura estudada (52 – 600 nm) foi verificado que a diminuição na espessura do filme causa também uma diminuição na temperatura de transição vítrea, sendo que abaixo de 450 nm o filme fino apresenta desvios de comportamento de *bulk*. O modelo proposto por Zhou<sup>48</sup> e colaboradores (Equação 6) forneceu um bom ajuste para o gráfico de  $T_g$  versus espessura e apresentou valores de comprimentos para movimentos cooperativos em torno de 34 nm para ambos os materiais. Para o F8BT a contribuição

da interface polímero-ar é mais efetiva que a contribuição da interface polímero-substrato (vidro); para o PFO-MEHPPV, no entanto, ambas as interfaces possuem igual importância na determinação das temperaturas de relaxação.

Além das temperaturas de relaxação térmica, também foi mostrado através do alargamento espectral inhomogêneo que os filmes de F8BT com espessuras acima 450 nm começam a ter comportamento de *bulk*. O valor de  $\Gamma_{\text{inom}}$  de bulk é menor que aqueles encontrados para filmes abaixo de 450 nm, mostrando uma maior homogeneidade dos ambientes cibatáticos. Isso pode ser explicado pela presença de conformações de cadeia fora do equilíbrio que surgem da rápida perda de solvente para os filmes produzidos por *spin coating*. O PFO-MEHPPV, por sua vez, possui comportamento inverso ao apresentado para o F8BT, com os maiores  $\Gamma_{\text{inom}}$  apresentados pelos filmes mais espessos. Isso mostra uma maior homogeneidade dos microambientes presentes na matriz nos filmes mais finos. Para os dois materiais, maiores valores de  $\Gamma_{\text{hom}}$  são observados para filmes com espessuras acima de 450 nm.

Em resumo, podemos dividir os filmes de F8BT em dois blocos: espessuras de 52-185 nm que induzem maiores alargamentos inhomogêneos e, portanto possuem ambientes cibatáticos heterogêneos para os fluoróforos inseridos na matriz; e espessuras maiores que 450 nm que possuem  $T_g$  maiores e menores alargamentos inhomogêneos com ambientes mais homogêneos ao longo da matriz. Para o PFO-MEHPPV temos a relação que quanto maior a espessura, maior a  $T_g$  e maior o alargamento inhomogêneo. Filmes mais espessos encontram-se localmente menos organizados, e diferentemente do observado para os filmes de F8BT, o substrato estaria favorecendo algum grau de organização nos filmes em relação ao *bulk*.



## Capítulo 5: CONCLUSÕES DA TESE

Neste trabalho foi estudada a supressão de éxcitons em polímeros conjugados devido à presença de contato metálico e ITO. Foram realizadas medidas de espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo para caracterizar estes processos. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que o tipo de interface e espessura da camada emissora tem uma grande influência na dinâmica dos processos fotofísicos dos éxcitons formados. Enquanto foi observado o maior tempo de vida para as espessuras menores no caso do material F8BT, para o PFO-MEHPPV foi obtido o resultado oposto. Isso pode ser explicado pelo fato de que para o F8BT, o alinhamento impossibilita a transferência de energia intercadeia, enquanto para o PFO-MEHPPV o alinhamento aumenta estes processos sendo que os estados agregados podem funcionar como armadilhas para os éxcitons mais energéticos provenientes dos cromóforos isolados.

A camada de alumínio foi considerada supressora para as diversas espessuras estudadas, e esta supressão foi atribuída aos processos de interferência, transferência de energia para o eletrodo metálico e difusão excitônica. O processo de interferência foi determinado através de modelo existente na literatura e sua menor contribuição ocorre em espessuras menores, nas quais os processos de transferência de energia são importantes. Considerando-se as amostras depositadas em vidro, para espessuras acima de 185 nm e 450 nm não são consideradas mudanças significativas nos tempos de vidas das amostras de F8BT e PFO-MEHPPV, respectivamente. O processo de supressão é mais evidenciado para espessuras abaixo de 185 nm para ambas os materiais.

No segundo tópico foi investigada a influência da espessura de filmes nas temperaturas de transição térmica de dois derivados do polifluoreno. Foi feita a comparação entre os valores determinados experimentalmente para a  $T_g$  e as previsões de modelos encontrados na literatura. Para ambos os polímeros e dentro da faixa de espessura estudada (52 – 600 nm) foi verificado que a diminuição na espessura do filme causa também uma diminuição na temperatura de transição vítrea, sendo que abaixo de 450 nm o filme fino apresenta desvios de comportamento de *filme espesso*. O

modelo proposto por Zhou<sup>48</sup> e colaboradores (Equação 6) forneceu um bom ajuste para o gráfico de  $T_g$  versus espessura e apresentou valores de comprimentos para movimentos cooperativos em torno de 34 nm para ambos os materiais. Para o F8BT a contribuição da interface polímero-ar é mais efetiva que a contribuição da interface polímero-substrato (vidro); para o PFO-MEHPPV, no entanto, ambas as interfaces possuem igual importância na determinação das temperaturas de relaxação.

Além das temperaturas de relaxação térmica, também foi mostrado através do alargamento espectral inhomogêneo, que os filmes de F8BT com espessuras acima 450 nm começam a ter comportamento de *filme espesso*. Os valores de  $\Gamma_{inom}$  do filme espesso é menor que aqueles encontrados para filmes abaixo de 450 nm, mostrando uma maior homogeneidade dos ambientes cibatáticos. Isso pode ser explicado pela presença de conformações de cadeia fora do equilíbrio que surgem da rápida perda de solvente para os filmes produzidos por *spin coating*. O PFO-MEHPPV, por sua vez, possui comportamento inverso ao apresentado para o F8BT, com os maiores  $\Gamma_{inom}$  apresentados pelos filmes mais espessos. Isso mostra uma maior homogeneidade dos microambientes presentes na matriz nos filmes mais finos. Para os dois materiais, maiores valores de  $\Gamma_{hom}$  são observados para filmes com espessuras acima de 450 nm. Em resumo, podemos dividir os filmes de F8BT em dois blocos: espessuras de 52-185 nm que induzem maiores alargamentos inhomogêneos e, portanto possuem ambientes cibatáticos heterogêneos para os fluoróforos inseridos na matriz; e espessuras maiores que 450 nm que possuem  $T_g$  maiores e menores alargamentos inhomogêneos com ambientes mais homogêneos ao longo da matriz. Para o PFO-MEHPPV temos a relação que quanto maior a espessura, maior a  $T_g$  e maior o alargamento inhomogêneo. Filmes mais espessos encontram-se localmente menos organizados, e diferentemente do observado para os filmes de F8BT, o substrato estaria favorecendo algum grau de organização nos filmes em relação ao *bulk*.

De acordo com os parâmetros estudados neste trabalho, espessura entre 185 e 450 nm garantiria um melhor desempenho de dispositivos. Nestas espessuras temos as maiores temperaturas de transição vítrea, o que garantiria uma maior estabilidade do

polímero e, além disso, a menor supressão de éxcitons gerada pelos eletrodos. Acima de 450 nm o filme passaria a ter comportamento de filme espesso.



## Capítulo 6: REFERÊNCIAS

---

- <sup>1</sup> Friend, R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks, R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Lögdlund M., Salaneck W. R., *Electroluminescence in Conjugated Polymers*, Nature, 397, 121, 1999.
- <sup>2</sup> Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown. A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B., *Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers*, Nature, 347, 539, 1990.
- <sup>3</sup> Petrosino, M., Rubino, A., *Role of PEDOT Layer in Polymeric LEDs*, Materials Research Innovations, 16, 130, 2012.
- <sup>4</sup> Kafati, Z., *Organic Electroluminescence*, Taylor & Francis, New York, 307, 2005.
- <sup>5</sup> Shinar, J., *Organic Light-Emitting Devices*, Springer, New York, 127, 2004.
- <sup>6</sup> Lin, M. S., Tien, K. C., Chen, C. C., Chang, H. W., Huang, Y. H., Wu, C. C., *Influences of ITO Anode Thickness on OLED Efficiencies*, 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of the IEEE Photonics-Society, 570, 2010.
- <sup>7</sup> Kim, R., Yoo, S. J., Kim, E. K., Yu, H. S., Shin, S. C., Lee. S. K., *New Limb Structures Blue Light Emitting Materials for OLEDs*, Dyes and Pigments, 95, 384, 2012.
- <sup>8</sup> Wang, A. A., Hung, W. Y., Chen, Y. H., Wong, K. T., *A Novel Heteroterfluorene for Efficient Blue and White OLEDs*, Organic Electronics, 13, 1576, 2012.
- <sup>9</sup> Krucaite, G., Griniene, R., Mazetyte, D., Puckyte, G., Grazulevicius, J.V., Hsiesh, Y. C., Chen, Y. L., *3-Aryl Substituted 9-alkylcarbazoles as Tailored Building Blocks for Hole Transporting Materials for OLEDs*, Synthetic Metals, 162, 1079, 2012.
- <sup>10</sup> Cassemiro, S., Tese de mestrado, UFPR 2008.
- <sup>11</sup> Nowacki, B., Iamazaki, E., Cirpan, A., Karasz, F., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., *Highly Efficient Polymer Blends from a Polyfluorene Derivative and PVK for OLEDs*, Polymer, 50, 6057, 2009.
- <sup>12</sup> Tozoni, J. R., Guimaraes, F. E. G., Atvars, T. D. Z., Nowacki, B., Akcelrud, L., Bonagamba, T. J., *De-aggregation of a Polyfluorene Derivative by Blending with a Series of Poly(alkyl metacrylates)s with Varyind Sidegroup Sizes*, European Polymer Journal, 45, 2467, 2009.
- <sup>13</sup> Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, John Wiley & Sons Ltd, New York, 1970.
- <sup>14</sup> Lakowicz, J. R, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> edition, Kluwer Academic, New York, 1999.

- 
- <sup>15</sup> Simas, E. R., Akcelrud L., *Fluorescent Aggregates in Naphthalene Containing Poly(urethane-urea)*, Journal of Luminescence, 105, 69, 2003.
- <sup>16</sup> Goushi K., Yoshida, K., Sato, K., Adachi, C., *Organic Light –Emitting Diodes Employing Efficient Reverse Intersystem Crossing for Triplet-to-Singlet State Conversion*, Nature Photonics, 6, 253, 2012.
- <sup>17</sup> Greiner, A., Weder, C., Light Emmiting Diodes. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley and Sons, 2002.
- <sup>18</sup> Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., Forrest, S. R., *Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light Emitting Device*, Journal of Applied Physics, 90, 5048, 2001.
- <sup>19</sup> Xiao, L., Chen, Z., Qu, B., Luo, J., Kong, S., Gong, Q., Kido, J., *Recent Progresses on Material for Elettrophosphorescent Organic Light Emmiting Devices*, Advanced Material, 23, 926, 2011.
- <sup>20</sup> Valeur, B., Molecular Fluorescence Principles and Application, Wiley-VCH: Weinheim, 1995.
- <sup>21</sup> Endo, A., Sato K., Yoshimura, K., Kai, T., Kawada, A., Miyazaki, H., Adachi, C., *Efficient Up-Conversion of Triplet Excitons into a Singlet State and Its Application for Organic Light Emmiting Diodes*, Applied Physics Letters, 98, 083302, 2011.
- <sup>22</sup> Zhang, Q., Li, J., Shizu, K., Huang, S., Hirata, S., Miyazaki, H., *Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Material for Blue Organic Light Emitting Diodes*, Journal of the American Chemical Society, 134, 14706, 2012.
- <sup>23</sup> Roigé, A., Campos-Quiles, M., Ossó, J. O., Alonso, M. I., Veja, L. F., Garriba, M., *Surface vs Bulk Phase Transitions in Semiconducting Polymer Films for OPV and OLED applications*, Synthetic Metals, 161, 2570, 2012.
- <sup>24</sup> Reiter, G., Napolitano, S., *Possible Origin of Thickness-Dependent Deviation from Bulk Properties of Thin Polymer Films*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 48, 2544, 2010.
- <sup>25</sup> Fukao, K., *Glassy Dynamics in Thin Films of Polystyrene*, Physical Review E, 77, 021503, 2008.
- <sup>26</sup> Fryer, D. S., Nealey, P. F., Pablo, J. J., *Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness*, Macromolecules, 33, 6439, 2000.

- 
- <sup>27</sup> McKenna, G. B., *International Workshop on Dynamics in Confinement: A Personal Summary*, Journal de Physique IV, 10, 343, 2000.
- <sup>28</sup> Tsui, O. K. C., Wang, Y. J., Lee, F. K., Lam, C. H., Yang, Z., *Equilibrium Pathway of Spin-Coated Polymer Films*, Macromolecules, 41, 1465, 2008.
- <sup>29</sup> Reiter, G., Hamieh, M., Damman, P., Sclavons, S., Gabriele, S., Vilmin, T., Raphael, E., *Residual Stresses in Thin Polymer Films Cause Rupture and Dominate Early Stages of Dewetting*, Nature Materials 4, 754, 2005.
- <sup>30</sup> Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K., *The Glass Transition in Thin Polymer Films*, Advances in Colloid and Interface Science, 94, 167, 2001.
- <sup>31</sup> Priestley, R. D., Mundra, M. K., Barnett, N. J., Broadbelt, L. J., Torkelson, J. M., *Effect of Nanoscale Confinement and Interfaces on the Glass Transition Temperatures of a Series of Poly (n-methacrylate) Films*, Australian Journal of Chemistry, 60, 765, 2007.
- <sup>32</sup> Roth, C. B., McNerny, K. L., Jager, W. F., Torkelson, J. M., *Eliminating the Enhanced Mobility at the Free Surface of Polystyrene: Fluorescence Studies of the Glass Transition Temperature in Thin Bilayer Films of Immiscible Polymers*, Macromolecules, 40, 2568, 2007.
- <sup>33</sup> Schultz, J. M., *Effect of Specimen Thickness on Crystallization Rate*, Macromolecules, 29, 3022, 1996.
- <sup>34</sup> Despotopoulou, M. M., Miller, R. D., Rabolt, J. F., Frank, C. W., *Polymer Chain Organization and Orientation in Ultrathin Films: A Spectroscopic Investigation*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 34, 2335, 1996.
- <sup>35</sup> Kim, J. H., Jang, J. S., D-Lee, Y., Zin, W., *Thickness Dependence of the Melting Temperature of Thin Polymer Films*, Macromolecules Rapid Communications, 22, 386, 2001.
- <sup>36</sup> Gibbs, J. W., *Collected Works*, Yale University Press, New York, 1928 e Thomson W., *On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquids*, Philosophical Magazine, 42, 448-452, 1871.
- <sup>37</sup> Alcoutlabi, M., McKenna, G. B., *Effect of Confinement on Material Behaviour at the Nanometre Size Scale*, Journal of Physics: Condensed Matter, 17, R461, 2005.
- <sup>38</sup> Erber, M., Khalyavina, A., Eichhorn, Voit, B. I., *Variations in the Glass Transition Temperature of Polyester with Special Architectures Confined in Thin Films*, Polymer, 51, 129, 2010.

- 
- <sup>39</sup> Kim, A., Torkelson J. M., *Distribution of Glass Transition Temperatures in Free-Standing Nanoconfined Polystyrene Films: A Test of de Gennes's Sliding Motion Mechanisms*, *Macromolecules*, 44, 4546, 2011.
- <sup>40</sup> Keddie, J. L., Jones, R. A. L., Cory, R. A., *Size-Dependent Depression of the Glass-Transition in Polymer Films*, *Europhysics Letter*, 27, 59, 1994.
- <sup>41</sup> Shinotsuka, K., Bliznyuk, V. N., Assender, H. E., *Near-surface crystallization of PET*, *Polymer* 53, 5554, 2012.
- <sup>42</sup> Wang, W., Barber, A. H., *Measurement of Size-Dependent Glass Transition Temperature in Electrospun Polymer Fibers Using AFM Nanomechanical Testing*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 50, 546, 2012.
- <sup>43</sup> Adam, G., Gibbs, J. H. J., *On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*, *Journal of Chemical Physics*, 43, 139, 1965.
- <sup>44</sup> Hempel, E., Hempel, G.; Hensel, A.; Schick, C.; Donth, E., *Characteristic Length of Dynamic Glass Transition near T<sub>g</sub> for a Wide Assortment of Glass-Forming Substances*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 2460, 2000.
- <sup>45</sup> Keddie, J. L., Jones, R. A. L., Cory, R. A., *Interface and Surface Effect on the Glass-Transition Temperature*, *Thin Polymer-Films*, 98, 219, 1994.
- <sup>46</sup> Elliason, C. J., Mundra, M. K., Torkelson, J. M., *Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition-Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale*, *Macromolecules* 38, 1767, 2005.
- <sup>47</sup> Kim, J. H., Jang, J., Zin, W., *Estimation of the Thickness Dependence of the Glass Transition Temperature in Various Thin Polymer Films*, *Langmuir*, 16, 4064, 2000.
- <sup>48</sup> Zhou, H., Kim, H. K., Shi, F. G., Zhao, B., Yota, J., *Thickness Dependent Glass Transition Temperature of PECVD Low-k Dielectric Thin Films: Effect of Deposition Methods*, *Microelectronics Journal*, 33, 221, 2002.
- <sup>49</sup> Campoy-Quiles M., Sims, M., Etchegoin, P. G., Bradley, D. D. C., *Thickness Dependent Thermal Transition Temperatures in Thin Conjugated Polymer Films*, *Macromolecules*, 39, 7673, 2006.
- <sup>50</sup> Miyazaki, T., Nishida, K., Kanaya, T., *Thermal Expansion Behavior of ultrathin Polymer Films Supported on Silicon Substrate*, *Physical Review*, 69, 061803, 2004.

- 
- <sup>51</sup> Efremov, M. Y., Kiyanova, A. V., Last, J., Shauheen, S. S., Thode, C., Nealey, P. F., *Glass Transition in Thin Supported Polystyrene Films Probed by Temperature-Modulated Ellipsometry in Vacuum*, Physical Review E, 86, 021501, 2012
- <sup>52</sup> Forrest, J. A., *A Decade of Dynamics in Thin Films of Polystyrene: Where Are We Now?*, The European Physical Journal E-Soft Matter and Biological Physics, 8, 261, 2002.
- <sup>53</sup> Zhokhavets, U., Gobsch, G., Hoppe, H., Sariciftci, N. S., *A Systematic Study of the Anisotropic Optical Properties of Thin Poly(3-octylthiophene)-films in Dependence on Growth Parameters*, Thin Solid Films, 451, 69, 2004.
- <sup>54</sup> Huang, H. L., Xu, Y. G.; Low, H. Y., *Effects of Film Thickness on Moisture Sorption, Glass Transition Temperature and Morphology of Poly(chloro-p-xylylene) Film*, Polymer, 46, 5949, 2005.
- <sup>55</sup> Pereira, M. R. C., Tese de doutorado, Universidade do Minho, Braga, 2004.
- <sup>56</sup> Kasha, M., Rawls, R. R., ElBayoumi M. A., *The Exciton Model in Molecular Spectroscopy*, Pure and Applied Chemistry, 11, 371, 1965.
- <sup>57</sup> Arbéola, F. L., Martinez, V. M., Arbeola, T., Arbeola, I. L., *Photoresponse and Anisotropy of Rhodamine Dye Intercalated in Ordered Clay Layered Films*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 8, 85, 2007.
- <sup>58</sup> Förster, T., 10<sup>th</sup> Spiers Memorial Lecture- *Transfer Mechanisms of Electronic Excitation*, Discussions of the Faraday Society, 27, 7, 1959.
- <sup>59</sup> Becker, H., Burns, S. E., Friend, R. H., *Effect of Metal on the Photoluminescence and Electroluminescence of Conjugated Polymers*, Physical Review B, 56, 1893, 1997.
- <sup>60</sup> Lakowicz, J. R., *Radiative Decay Engineering: Biophysical and Biomedical Applications*, Analytical Biochemistry, 298, 1, 2001.
- <sup>61</sup> Lakowicz, J. R., Ray, K., Chowdhury, M., Szmajcinski, H., Fu, Y., Zhang, J., Nowaczyk, K., *Plasmon-Controlled Fluorescence: a New Paradigm in Fluorescence Spectroscopy*, Analyst, 133, 1308, 2008.
- <sup>62</sup> Kuik, M., Koster, L. J. A., Dijkstra, A. G., Wetzelaer, G. A. H., Blom, P. W. M., *Non-Radiative Recombination Losses in Polymer Light-Emitting Diodes*, Organic Electronics, 13, 969, 2012.
- <sup>63</sup> Burin, A. L., Ratner, M. A., *Exciton Migration and Cathode Quenching in Organic Light Emitting Diodes*, Journal of Physical Chemistry A, 104, 4704, 2000.

- 
- <sup>64</sup> Chance, R. R., Prock, A. A., Silbey, R., *Comments on the Classical Theory of Energy Transfer*, Journal of Chemical Physics, 62, 2245, 1975.
- <sup>65</sup> Markov, D. E., PhD Thesis, University of Groningen, The Netherlands, 2006.
- <sup>66</sup> Kuhn, H., *Interaction of Chromophores in Monolayers Assemblies*, Pure and Applied Chemistry, 27, 421, 1971.
- <sup>67</sup> Drexhage, K. H., Progress in Optics, Ed. Wolf (North-Holland), Amsterdam, 163, 1974.
- <sup>68</sup> Markov, D. E., Blom, P. W. M., *Migration-assisted Energy Transfer at conjugated Polymer/Metal Interface*, Physical Review, B, 72, 161401, 2005.
- <sup>69</sup> Jain, P. K., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A., *Au Nanoparticles Target Cancer*, Nanotoday, 2, 18, 2007.
- <sup>70</sup> Liz-Marzán, L. M., *Nanometals Formation and Color*, Material Today, 7, 26, 2004.
- <sup>71</sup> Aroca, R., Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, John Wiley & Sons Ltda: Windsor, 2006.
- <sup>72</sup> Pedrueza, E., Sancho-Parramon, J., Bosh, S., Valdes, J. L., *Plasmonic Layers based on Au-nanoparticles-doped TiO<sub>2</sub> for Optoelectronics: Structural and Optical Properties*, Nanotechnology, 24, 2013.
- <sup>73</sup> Mayergoyz, I. D., Zhang, Z., Miano, G., *Analysis of Excitons and Dephasing of Plasmons Resonance Modes in Nanoparticles*, Physical Review Letters, 98, 147401, 2007.
- <sup>74</sup> Chowdhury, R. K., Lakowicz, J. R., *Aluminium Nano-Structured Film as a Substrate for Enhanced Fluorescence in the Ultraviolet-Blue Spectral Region*, Analytical Chemistry, 79, 6480, 2007.
- <sup>75</sup> Neal, T. D., Okamoto, K., Scherer, A., *Time Resolved Photoluminescence Spectroscopy of Surface-Plasmon-Enhanced Light Emission from Conjugated Polymers*, Applied Physics Letter 89, 221106, 2006.
- <sup>76</sup> Lakowicz, J. R., Shen, Y., D'Auria, S., Malicka, J., Fang, J., Gryczynski, Z., Gryczynski, I., *Radiative Decay Engineering: Biophysical Applications*, Biophysical Journal, 82, 426, 2002.
- <sup>77</sup> Martins, T. D., Instituto de Química- UNICAMP, Tese de Doutorado, 2006.
- <sup>78</sup> Berberan-Santos, M. N., Bodunov, E. N., Valeur, B., *Mathematical Functions for the Analysis of Luminescence Decays with Underlying Distribution 1. Kohlrausch Decay Function*, Chemical Physics, 315, 171, 2005.

- 
- <sup>79</sup> Rice, S. A., Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., Compton, R. G., (Eds), *Chemical Kinetics*, vol. 25, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- <sup>80</sup> Bodunov, E. N., Berberan-Santos M. N., Martinho J. M. G., *Electronic Energy Transfer in Linear Polymer Chains*, High Energy Chemistry, 36 245, 2002.
- <sup>81</sup> Chen, R., *Apparent Stretched-Exponential Luminescence Decay in Crystalline Solids*, Journal of Luminescence, 510, 102, 2003 .
- <sup>82</sup> Sakurovs, R., Ghiggino, K. P., *Temperature Dependence of Tryptophan and Tyrosine Luminescence in Poly (vynil Alcohol) Films*, Australian Journal of Chemistry, 34, 1367, 1981.
- <sup>83</sup> Atvars, T. D. Z., Abraham, S., Hill, A. J., Pas, S. J., Chesta, C., Weiss, R. G., *Modulation of the Photophysical Properties of Pyrene by the Microstructures of Five Poly(alkyl methacrylate)s over a Broad Temperature Range*, submetido Journal of Photochemistry and Photobiology.
- <sup>84</sup> Brown, R. M., Lacombe, S., Cardy, H., *Interpretation of Spectral Broadening and Clustering of a Pyrene Derivative Adsorbed in Silica Gels*, Microporous and Mesoporous Material, 59, 93, 2003.
- <sup>85</sup> Tormakoff, A., Fayer, M. D., *Homogeneous Vibrational Dynamics and Inhomogeneous Broadening in Glass-Forming Liquids: Infrared Photon Echo Experiments from Room Temperature to 10 K*, Journal of Physical Chemistry, 103, 2810, 1995.
- <sup>86</sup> Koedijk, J. M. A., Wannemacher, R., Silbey, R. J., Volker, S., *Spectral Diffusion in Organic Glasses: Time Dependent of Spectral Holes*, Journal of Physical Chemistry, 100, 19945, 1994.
- <sup>87</sup> Schlichter, J., Friedrich, J., *Glasses and Proteins: Similarities and Differences in Their Spectral Diffusion Dynamics*, Journal of Physical Chemistry, 114, 8718, 2001.
- <sup>88</sup> Guha, S., Rice, J. D., Yau, Y. T., Martin, C. M., Chandrasekhar, M., Chandrasekhar, H. R., Guentner, R., Scanducci de Freitas, P., Scherf, U., *Temperature-dependent Photoluminescence of Organic Semiconductors with Varying backbone Conformation*, Physical Review B, 67, 125204, 2003.
- <sup>89</sup> Boyd, R. H., *Relaxation Processes in Crystalline Polymers- Experimental Behavior – A Review*, Polymer 26, 1123, 1985.
- <sup>90</sup> Guillet, J., *Polymer Photophysics and Photochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

- 
- <sup>91</sup> Ye, J. Y., Ishikawa, M., Yogi, O., Okada, T., Maruyama, Y., *Bimodal Site Distribution of Polymer Film Revealed by Flexible Single-Molecules Probe*, Chemical Physics Letter, 288, 885, 1998.
- <sup>92</sup> Royal, J. S., Torkelson, J. M., *Molecular- Scale Asymmetry and Memory Behavior in Poly(Vynil-acetate) Monitored with Mobility-sensitive Fluorescent Molecules*, Macromolecules 25, 1705, 1992.
- <sup>93</sup> Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z., *Selective Attachment of Pyrenyl Groups to Ethylene-Co-Vynil Acetate Copolymers: Dynamic and Static Fluorescence Studies*, European Polymer Journal, 38, 1811, 2002.
- <sup>94</sup> Vigil, M. R., Bravo, J., Baselga, J., Yamaki, S. B., Atvars, T. D. Z., *Micromorphology and Relaxation Process of Low Density Polyethylene Probed by Fluorescence Spectroscopy*, Current Organic Chemistry, 7, 197, 2003.
- <sup>95</sup> Christoff, M., Atvars, T. D. Z., *Phosphorescent Probes in Studies of Secondary Relaxation of Amorphous Polystyrene and Poly(n-Alkyl Methacrylates)*, Macromolecules, 32, 6093, 1999.
- <sup>96</sup> Raegen, A., Massa, M., Forrest, J., Dalnoki-Veress, K., *Effect of Atmosphere on Reduction in the Glass Transition of Thin Polystyrene Films*, European Physical Journal E, 27, 375, 2008.
- <sup>97</sup> Labahn, D., Mix, R., Schonhals, A., *Dielectric Relaxation of Ultrathin Films of Supported Polysulfone*, Physical Review E, 79, 011801, 2009.
- <sup>98</sup> Hall, D. B., Hooker, J. C., Torkelson, J. M., *Ultrathin Polymer Films near the Glass Transition: Effect on the Distribution of alpha-Relaxation Times as Measured by Second Harmonic Generation*, Macromolecules, 30, 667, 1997.
- <sup>99</sup> Kim, S., Hewlett, C. B., Roth, C. B., Torkelson, J. M., *Confinement Effects on Glass Transition Temperature, Transition Breadth, and Expansivity: Comparasion of Ellipsometry and Fluorescence Measurements on Polystyrene Films*, The European Physical Journal E, 30, 93, 2009.
- <sup>100</sup> Ellison, C. J., Kim, S. D., Hall, D. B., Torkelson, J. M., *Confinement and Processing Effects on Glass Transition Temperature and Physical Aging in Ultrathin Polymer Films: Novel Fluorescence Measurements*, The European Physical Journal E, 8, 155, 2002.
- <sup>101</sup> Chistopher, M. E., Sandoval, R. W., Torkelson, J. M., *Glass Transition Temperature of a Component near Infinite Dilution in Binary Polymer Blends: Determination via Fluorescence Spectroscopy*, Macromolecules, 44, 6645, 2011.
- <sup>102</sup> Chistopher, M. E., Torkelson, J. M., *Determining Multiple Component Glass Transition Temperatures in Miscible Polymer Blends: Comparison of Fluorescence Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry*, Polymer, 53, 6118, 2012.

- 
- <sup>103</sup> Christopher, M. E., Torkelson, J. M., *Sensing the Glass Transition in Thin and Ultrathin Polymer Films via Fluorescence Probes and Labels*, Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 40, 2745, 2002.
- <sup>104</sup> Vacha, M., Habuchi, S., *Conformation and Physics of Polymer Chain: a Single-Molecule Perspective*, NPG Asia Materials, 2, 134, 2010.
- <sup>105</sup> Tomczak, N., Vallée, R. A. L., Van Dijk, E. M., Kuipers, L., Van Hulst, N. F., Vancso, G. J., *Segment Dynamics in Thin polystyrene Films by Single-Molecules Optics*, Journal of the American Chemical Society, 126, 4748, 2004.
- <sup>106</sup> Oba T., Vacha M., *Relaxation in Thin Polymer Films Mapped across the Film Thickness by Astigmatic Single-Molecule Imaging*, Macro Letters, 1, 784, 2012.
- <sup>107</sup> Flier, B. I., Baier, M. C., Huber, J., Muellen, K., Mecking, S., Zumbusch, A., *Heterogeneous Diffusion in Thin Polymer Films As Observed by High-Temperature Single-Molecule Fluorescence Microscopy*, Journal American Chemical Society, 134, 480, 2012.
- <sup>108</sup> Ellison, C. J., Torkelson, J. M., *The Distribution of Glass-Transition Temperatures in Nanoscopically Confined Glass Formers*, Nature Material, 2, 695, 2003.
- <sup>109</sup> Priestley, R. D., Ellison, C. J., Broadbelt, L. J., Torkelson, J. M., *Structural Relaxation of Polymer Glasses at Surfaces, Interfaces and between*, Science 309, 456, 2005.
- <sup>110</sup> Winfield, J. M., Donley, C. L., Friend, R. H., Kim, J. S., *Probing Thin-Film Morphology of Conjugated Polymers by Raman Spectroscopy*, Journal of Applied Physics, 107, 024902, 2010.
- <sup>111</sup> Winfield, J. M., Vooren, A. V., Park, M., Hwang, D., Cornil, J., Kim, J., Friend, R. H., *Charge-transfer character of excitons in poly[2,7-(9,9-di-n-octylfluorene)((1-x))-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)((x))]*, Journal of Chemical Physics, 131, 035104-1-5, 2009.
- <sup>112</sup> Cossielo, R. F., Susman, M. D., Aramendia, P. F., Atvars, T. D. Z., *Study of solvent-conjugated polymer interactions by polarized spectroscopy: MEH-PPV and Poly(9,9'-dioctylfluorene-2,7-diyl)*, Journal of Luminescence, 130, 415, 2010.
- <sup>113</sup> Faria, G. C., Plivelis, T. S., Cossielo, R. F., Souza, A. A., Atvars, T. D. Z., Torriani, I. L., deAzevedo, E. R., *A Multitechnique Study of Structures and Dynamics of Polyfluorene Cast Films and the Influence on Their Photoluminescence*, Journal of Physical Chemistry B, 113, 11403, 2009.
- <sup>114</sup> Drexhage, K. H., *Influence of a Dielectric Interface on Fluorescence Decay Time*, Journal of Luminescence, 1,2, 693, 1970.

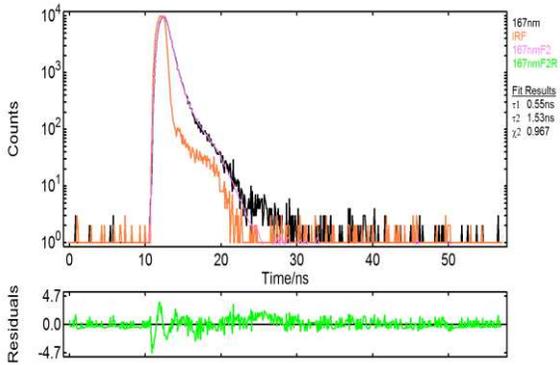
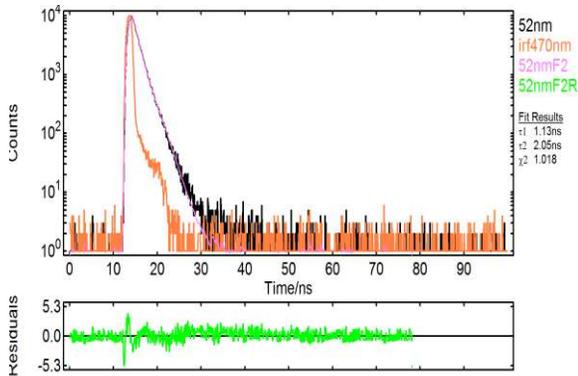
- 
- <sup>115</sup> Ramsdale, C. M., Greenham N.C., *The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes*, Journal of Physics D: Applied Physics, 36, L29, 2003.
- <sup>116</sup> Koynov, K., Bahtiar, A., Ahn, T., Bubeckb, C., *Molecular Weight dependence of Birefringence of Thin films of the Conjugated Polymer Poly(2-methoxy-5-, 28-ethyl-hexyloxy...-1,4-phenylenevinylene)*, Applied Physics Letters A, 84, 3792, 2004
- <sup>117</sup> Faria, G. C., Faria, R. M., deAzevedo, E. R., von Seggern, H., *Temperature Dependence of the Drift Mobility of Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)-Based Thin-Film Devices*, Journal of Physical Chemistry C, 115, 5479, 2011.
- <sup>118</sup> Faria, G. C., Faria, R. M., deAzevedo, E. R., von Seggern, H., *Influence of Molecular Dynamics on the Dielectric Properties of Poly(9,9-di-n-octylfluorene-altbenzothiadiazole)-Based Devices*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 19, 1181, 2012.
- <sup>119</sup> de Deus, J. F., Souza, G. P., Corradini, W. A., Atvars, T. D. Z., Akcelrud, L., *Relaxations of Poly(methyl methacrylate) Probed by Covalently Attached Anthryl Groups*, Macromolecules, 37, 6938, 2004.
- <sup>120</sup> Grey, J. K., Kim, D. Y., Donley, C. L., Miller, W. L., Kim, J. S., Silva, C., Friend, R. H., Barbara, P. F., *Effect of Temperature and Chain Length on Bimodal Emission Properties of Single Polyfluorene Copolymer Molecules*, Journal of Physical Chemistry B, 110, 18898, 2006.
- <sup>121</sup> Martins, T. D., Gulmine, J. V., Akcelrud, L., Weiss, R. G., Atvars, T. D. Z., *Dependence of Relaxation Processes in a Low-Density Polyethylene with Different Crosslink Densities Investigated by Fluorescence Spectroscopy*, Polymer, 47, 7414, 2006.
- <sup>122</sup> Cossiello, R. F., Kowalski, E., Rodrigues, P. C., Akcelrud, L., Bloise, A. C., deAzevedo, E. R., Bonagamba, T. J., Atvars, T. D. Z., *Photoluminescence and Relaxation Processes in MEH-PPV*, Macromolecules, 38, 925, 2005.
- <sup>123</sup> Donley, C. L., Zaumseil, J., Andreasen, J. W., Nielsen, M. M., Siringhaus, H., Friend, R. H., Kim, J-S., *Effects of packing structure on the optoelectronic and charge transport properties in poly(9,9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole)*, Journal of American Chemical Society, 127, 12890, 2005.
- <sup>124</sup> Faria, G. C., Cossiello, R. F., Atvars, T. D. Z., deAzevedo, E. R., *Molecular Relaxations in Polyfluorene Based Cast Films*, Synthetic Metals, 159, 2289, 2009.

---

# Anexos

---

Anexo 1: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, sustentadas em vidro.  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 550 \text{ nm}$ .

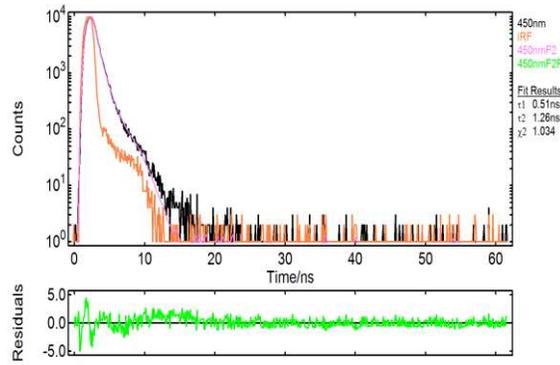
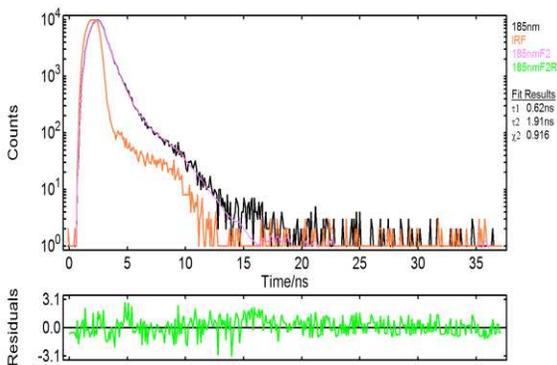


Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 1.1383	0.02799	B1	<input type="checkbox"/> 0.103	0.0038	64.98
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 2.0614	0.05807	B2	<input type="checkbox"/> 0.031	0.0043	35.02
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>		B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>		B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.1198	0.0022	A	<input type="checkbox"/> 0.001		
$\chi^2 : 1.018$						

Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.5504	0.00863	B1	<input type="checkbox"/> 0.191	0.0014	83.95
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 1.5314	0.04966	B2	<input type="checkbox"/> 0.013	0.0014	16.05
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>		B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>		B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.0675	0.0028	A	<input type="checkbox"/> 0.062		
$\chi^2 : 0.967$						

(a)

(b)

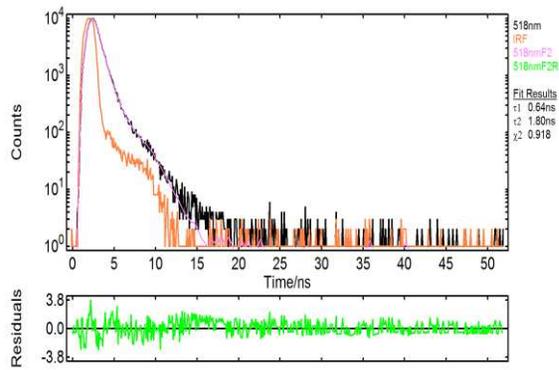


Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.6225	0.00686	B1	<input type="checkbox"/> 0.181	0.0011	90.56
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 1.9102	0.06345	B2	<input type="checkbox"/> 0.006	0.0007	9.44
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>		B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>		B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.0735	0.0028	A	<input type="checkbox"/> 0.161		
$\chi^2 : 0.916$						

Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.5056	0.01118	B1	<input type="checkbox"/> 0.180	0.0021	71.25
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 1.2567	0.03413	B2	<input type="checkbox"/> 0.029	0.0028	28.75
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>		B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>		B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.0985	0.0022	A	<input type="checkbox"/> 0.136		
$\chi^2 : 1.034$						

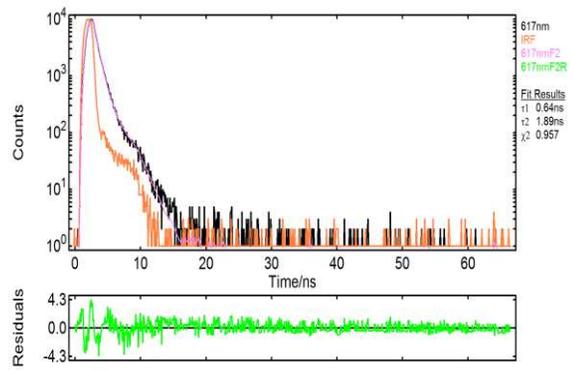
(c)

(d)



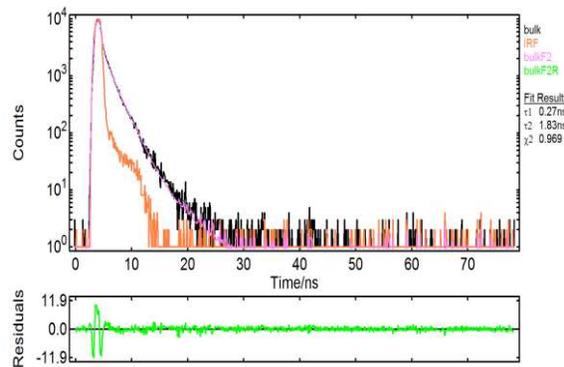
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.6359	0.00758	B1	0.176	0.0011	88.34
$\tau_2$	1.8008	0.06336	B2	0.008	0.0010	11.66
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.0477	0.0026	A	0.173		
$\chi^2 : 0.918$						

(e)



Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.6359	0.00683	B1	0.171	0.0010	87.98
$\tau_2$	1.8882	0.05806	B2	0.008	0.0008	12.02
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.0099	0.0023	A	0.074		
$\chi^2 : 0.957$						

(f)



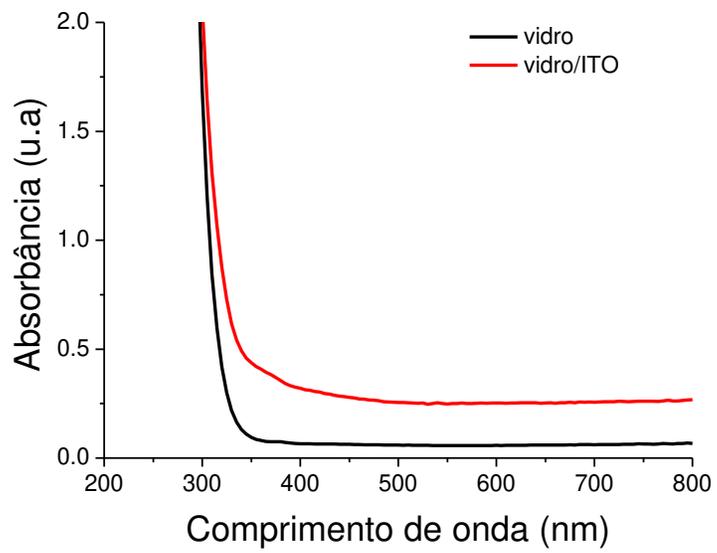
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.2685	0.01062	B1	0.317	0.0092	59.51
$\tau_2$	1.8283	0.01382	B2	0.032	0.0005	40.49
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.4109	0.0215	A	0.213		
$\chi^2 : 0.969$						

(g)

Anexo 1: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, sustentadas em vidro e filme *espesso*: (a) 52 nm; (b) 167 nm; (c) 185 nm; (d) 450 nm; (e) 518 nm; (f) 617 nm; (g) *espesso*  $\lambda_{exc} = 470$  nm,  $\lambda_{exc} = 550$  nm.

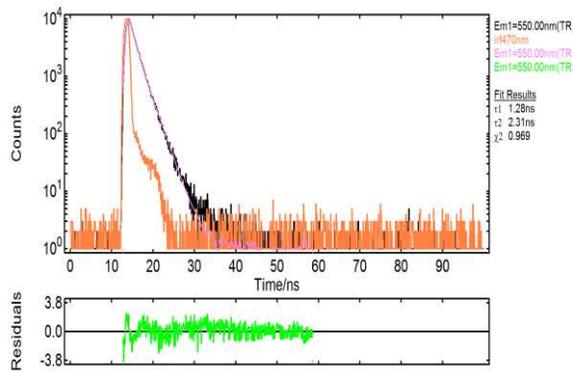
---

Anexo 2- Espectro eletrônico de absorção do vidro e vidro recoberto com ITO.



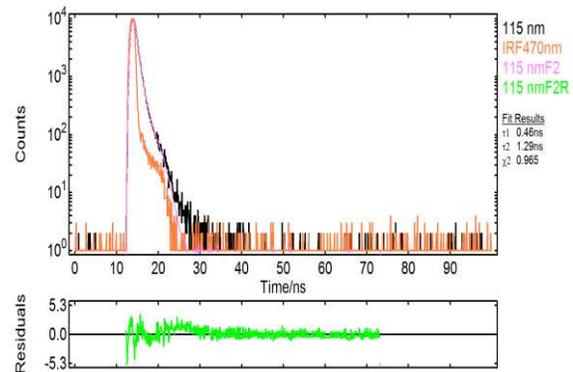
Anexo 2: Espectros eletrônicos de absorção do vidro e vidro recoberto com ITO

Anexo 3: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, sustentadas em vidro recoberto com ITO (vidro/ITO/F8BT).  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 550 \text{ nm}$ .



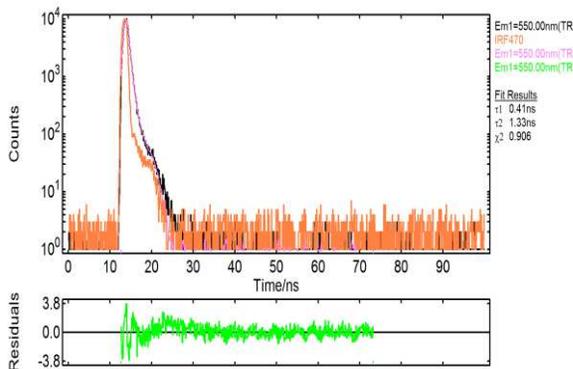
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 1.2828	0.03204	<input type="checkbox"/>	B1 0.094	0.0035	64.88
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 2.3122	0.06519	<input type="checkbox"/>	B2 0.028	0.0039	35.12
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.0789	0.0031	<input type="checkbox"/>	A -0.143		
$\chi^2 : 0.969$						

(a - 52 nm)



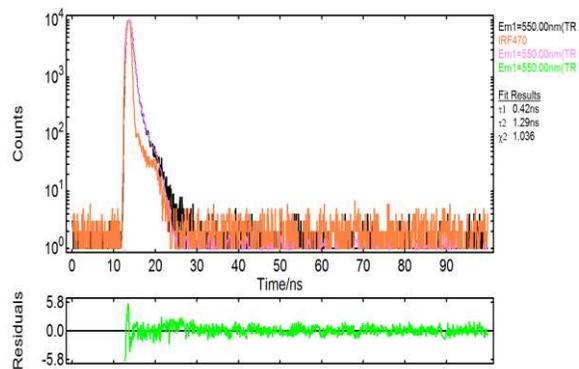
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.4570	0.00967	<input type="checkbox"/>	B1 0.191	0.0018	68.86
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.2911	0.02695	<input type="checkbox"/>	B2 0.031	0.0021	31.14
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.1074	0.0023	<input type="checkbox"/>	A 0.283		
$\chi^2 : 0.965$						

(b - 115 nm)



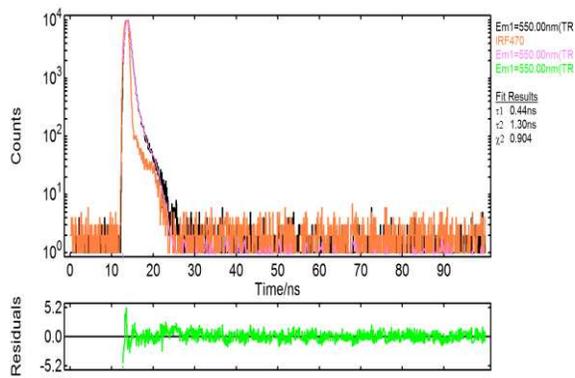
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.4075	0.00633	<input type="checkbox"/>	B1 0.239	0.0020	88.57
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.3342	0.05521	<input type="checkbox"/>	B2 0.009	0.0011	11.43
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.0010	0.0030	<input type="checkbox"/>	A -0.104		
$\chi^2 : 0.906$						

(c - 167 nm)



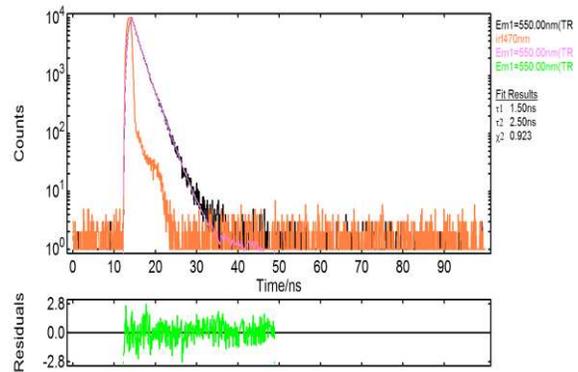
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.4222	0.00791	<input type="checkbox"/>	B1 0.239	0.0022	84.82
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.2871	0.04620	<input type="checkbox"/>	B2 0.014	0.0016	15.18
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.1193	0.0035	<input type="checkbox"/>	A 0.030		
$\chi^2 : 1.036$						

(d - 450 nm)



	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.4391	0.00788	B1	<input type="checkbox"/>	0.233	86.37
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.2969	0.05251	B2	<input type="checkbox"/>	0.012	13.63
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.1145	0.0035	A	<input type="checkbox"/>	0.083	
$\chi^2$ : 0.904							

(e - 518 nm)

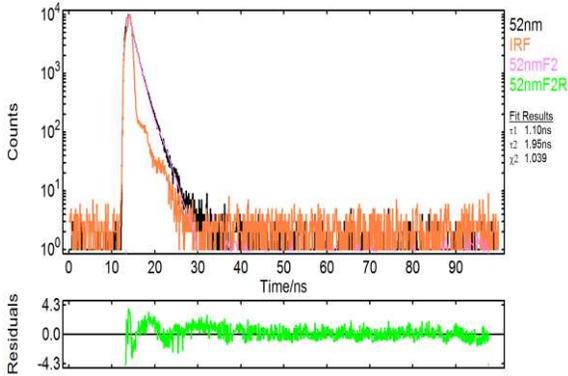


	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	1.4973	0.04120	B1	<input type="checkbox"/>	0.089	66.08
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	2.5025	0.08820	B2	<input type="checkbox"/>	0.027	33.92
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.1450	0.0025	A	<input type="checkbox"/>	-0.207	
$\chi^2$ : 0.923							

(f - 617 nm)

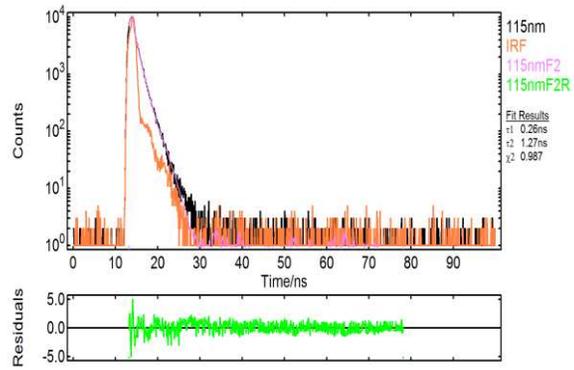
Anexo 3: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, na configuração vidro/ITO/F8BT: (a) 52 nm; (b) 115 nm; (c) 167 nm; (d) 450 nm; (e) 518 nm; (f) 617 nm.  $\lambda_{exc} = 470$  nm,  $\lambda_{exc} = 550$  nm.

Anexo 4: Curvas de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, na configuração (vidro/F8BT/Al).  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 550 \text{ nm}$ .



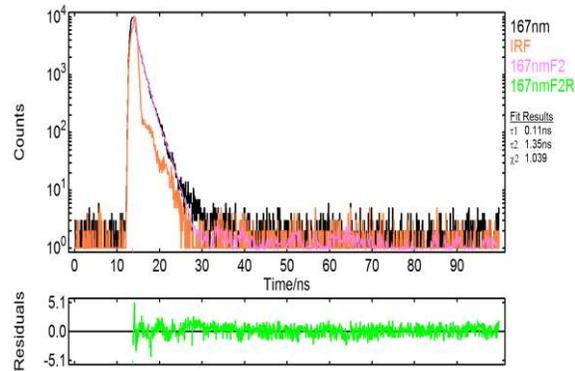
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	1.0953	0.02023	B1	0.127	0.0027	85.47
$\tau_2$	1.9494	0.14789	B2	0.012	0.0032	14.53
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.8050	0.0055	A	-0.181		
$\chi^2 : 1.039$						

(a)



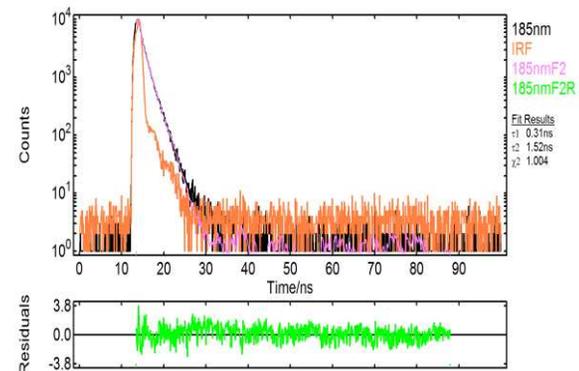
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.2634	0.02203	B1	0.181	0.0134	31.68
$\tau_2$	1.2659	0.01023	B2	0.081	0.0016	68.32
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.7019	0.0107	A	-0.002		
$\chi^2 : 0.987$						

(b)



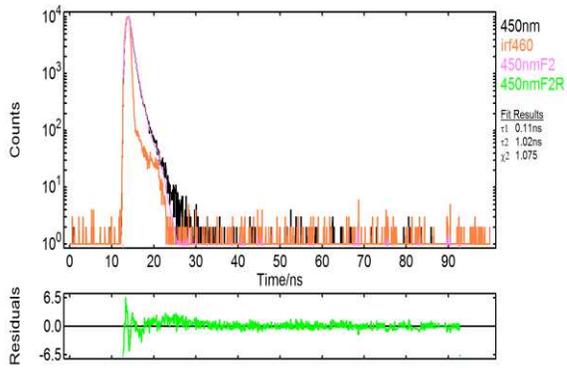
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.1067	0.01653	B1	0.541	0.0766	41.40
$\tau_2$	1.3494	0.00864	B2	0.061	0.0010	58.60
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.5325	0.0179	A	0.486		
$\chi^2 : 1.039$						

(c)



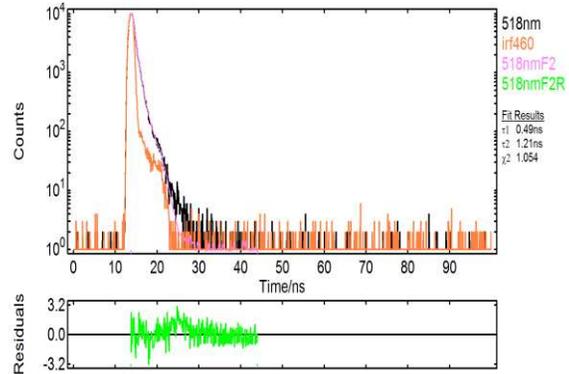
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.3127	0.02296	B1	0.161	0.0105	31.20
$\tau_2$	1.5181	0.01052	B2	0.073	0.0012	68.80
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.7105	0.0132	A	-0.366		
$\chi^2 : 1.004$						

(d)



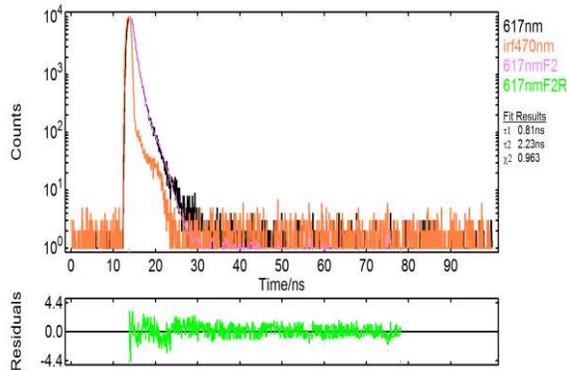
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.1147	0.00987	B1	<input type="checkbox"/> 0.483	0.0361	44.16
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 1.0166	0.00796	B2	<input type="checkbox"/> 0.069	0.0011	55.84
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.1072	0.0066	A	<input type="checkbox"/> 0.066	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\chi^2 : 1.075$						

(e)



Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.4900	0.02054	B1	<input type="checkbox"/> 0.170	0.0027	64.42
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 1.2133	0.03257	B2	<input type="checkbox"/> 0.038	0.0037	35.58
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.3684	0.0097	A	<input type="checkbox"/> 0.540	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\chi^2 : 1.054$						

(f)

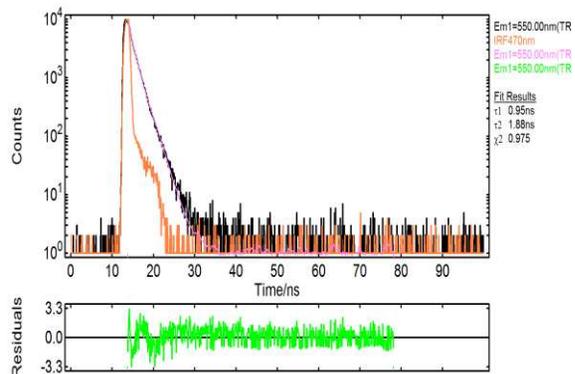


Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/> 0.8071	0.00881	B1	<input type="checkbox"/> 0.164	0.0009	92.64
$\tau_2$	<input type="checkbox"/> 2.2417	0.10040	B2	<input type="checkbox"/> 0.005	0.0007	7.36
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B3	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	B4	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\delta$	<input type="checkbox"/> 0.1426	0.0064	A	<input type="checkbox"/> 0.010	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
$\chi^2 : 0.923$						

(g)

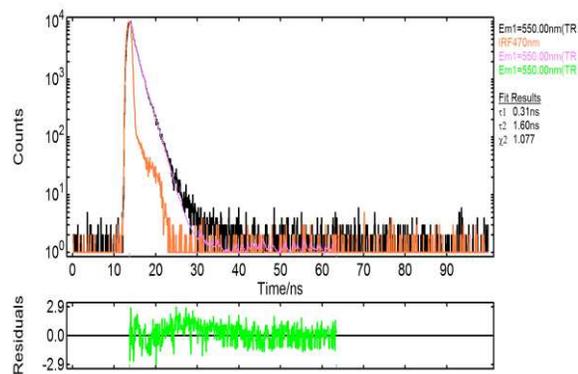
Anexo 4: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, na configuração vidro/F8BT/Al: (a) 52 nm; (b) 115 nm; (c) 167 nm; (d) 450 nm; (e) 518 nm; (f) 617 nm.  $\lambda_{exc} = 470$  nm,  $\lambda_{exc} = 550$  nm

Anexo 5: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, com a configuração (vidro/ITO/F8BT/Al).  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 550 \text{ nm}$ .



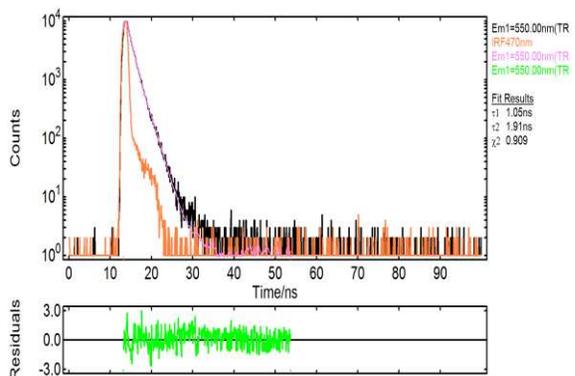
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel. %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.9494	0.04288	B1	<input type="checkbox"/>	0.077	46.91
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.8809	0.04266	B2	<input type="checkbox"/>	0.044	53.09
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.5347	0.0225	A	<input type="checkbox"/>	0.426	
$\chi^2 : 0.975$							

(a – 52 nm)



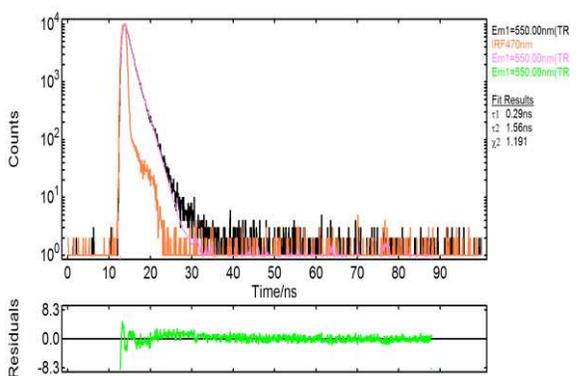
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel. %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.3143	0.02190	B1	<input type="checkbox"/>	0.143	28.68
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.6042	0.00967	B2	<input type="checkbox"/>	0.070	71.32
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.1992	0.0154	A	<input type="checkbox"/>	0.623	
$\chi^2 : 1.077$							

(b- 167 nm)



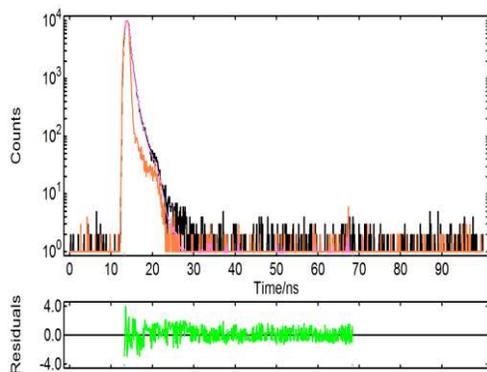
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel. %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	1.0508	0.03867	B1	<input type="checkbox"/>	0.095	58.06
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.9099	0.05386	B2	<input type="checkbox"/>	0.038	41.94
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.3753	0.0063	A	<input type="checkbox"/>	-0.136	
$\chi^2 : 0.909$							

(c- 185 nm)



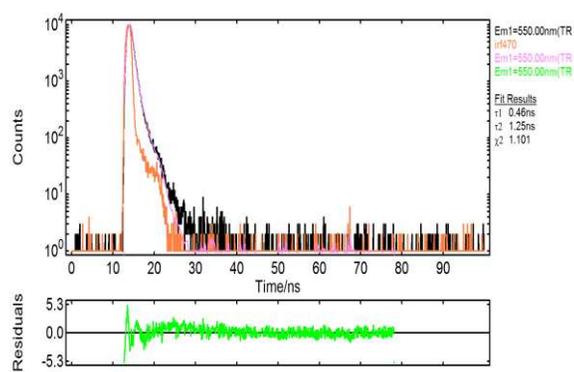
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel. %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2885	0.02240	B1	<input type="checkbox"/>	0.125	21.46
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.5569	0.00829	B2	<input type="checkbox"/>	0.085	78.54
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.2046	0.0076	A	<input type="checkbox"/>	-0.336	
$\chi^2 : 1.191$							

(d-450 nm)



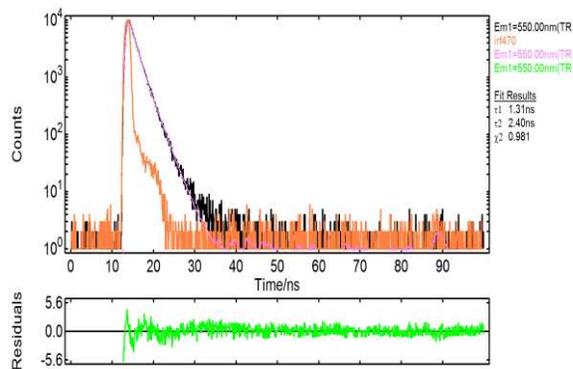
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2991	0.01258	B1	<input type="checkbox"/>	0.265	66.10
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.0369	0.02069	B2	<input type="checkbox"/>	0.039	33.90
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.2201	0.0073	A	<input type="checkbox"/>	0.405	
$\chi^2 : 0.964$							

(e-450 nm)



	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.4603	0.01062	B1	<input type="checkbox"/>	0.198	71.02
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.2544	0.03042	B2	<input type="checkbox"/>	0.030	28.98
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.1018	0.0028	A	<input type="checkbox"/>	0.197	
$\chi^2 : 1.101$							

(e-518 nm)

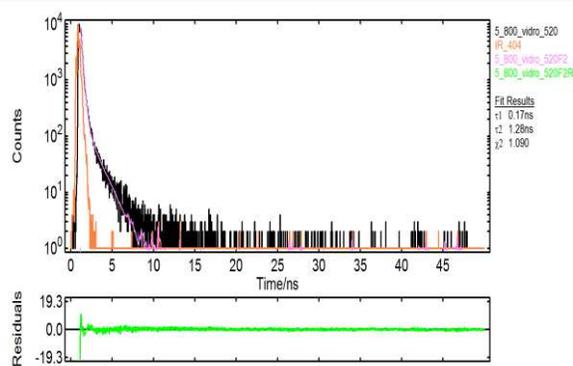
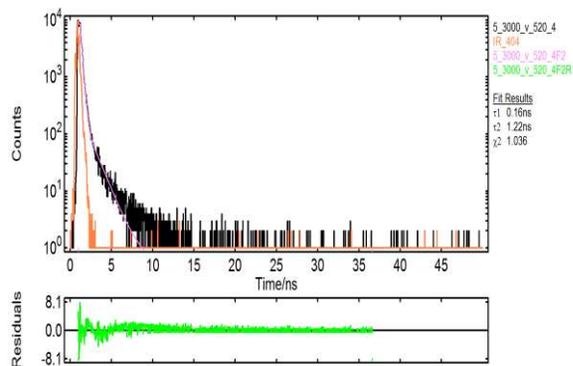


	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	1.3069	0.03162	B1	<input type="checkbox"/>	0.094	64.36
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	2.3974	0.06032	B2	<input type="checkbox"/>	0.028	35.64
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.2091	0.0029	A	<input type="checkbox"/>	0.002	
$\chi^2 : 0.981$							

(f-617 nm)

Anexo 5: Curvas de tempo de decaimento das amostras de F8BT em filme, com diferentes espessuras, na configuração vidro/ITO/F8BT/Al: (a) 52 nm; (b) 167 nm; (c) 185 nm; (d) 450 nm; (e) 518 nm; (f) 617 nm.  $\lambda_{exc} = 470$  nm,  $\lambda_{exc} = 550$  nm.

Anexo 6 - Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, sustentadas em vidro.  $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$ .

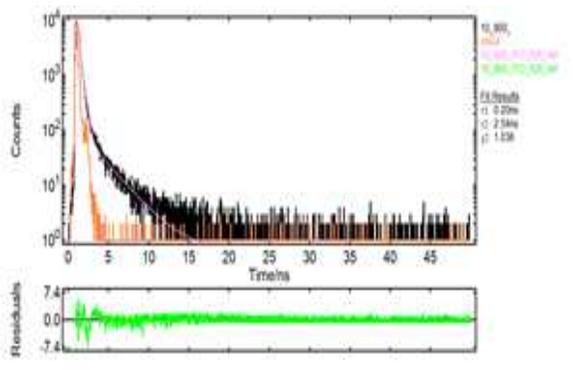
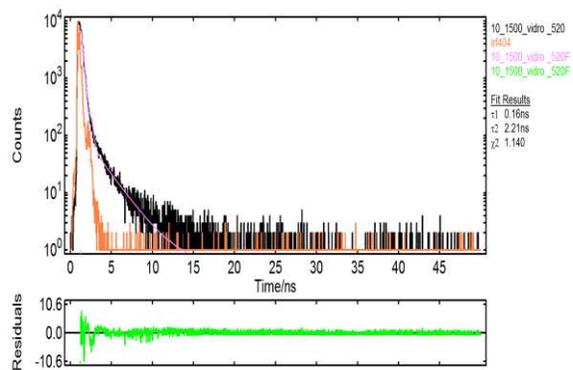


Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.1559	0.00153	B1	0.262	0.0019	93.68
$\tau_2$	1.2238	0.02186	B2	0.002	0.0001	6.32
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	-0.0491	0.0024	A	0.509		
$\chi^2$ : 1.036						

Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.1726	0.00150	B1	0.415	0.0078	95.72
$\tau_2$	1.2819	0.02212	B2	0.002	0.0001	4.28
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.1337	0.0054	A	0.137		
$\chi^2$ : 1.090						

(a)

(b)

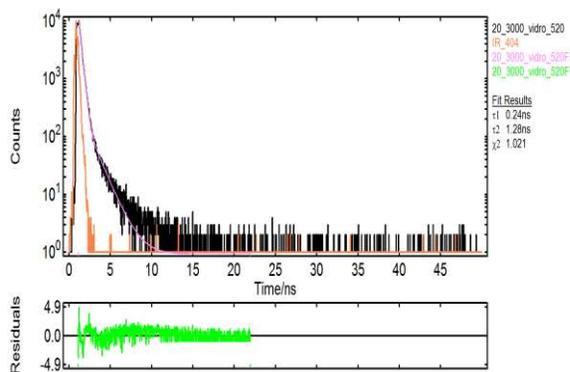


Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.1579	0.00149	B1	0.209	0.0019	93.78
$\tau_2$	2.2126	0.03878	B2	0.001	0.0000	6.22
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	-0.1449	0.0023	A	0.587		
$\chi^2$ : 1.140						

Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	0.2028	0.00123	B1	0.252	0.0014	95.35
$\tau_2$	2.5448	0.04348	B2	0.001	0.0000	4.65
$\tau_3$			B3			
$\tau_4$			B4			
$\delta$	0.0396	0.0017	A	0.682		
$\chi^2$ : 1.036						

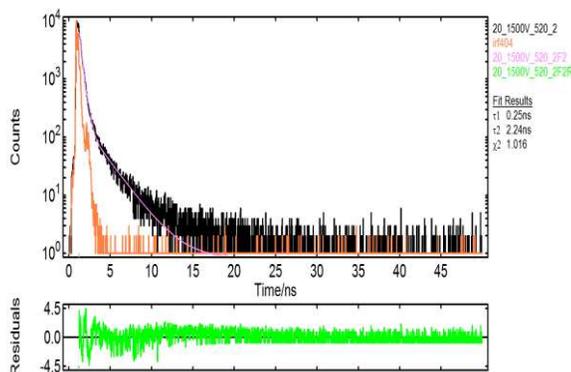
(c)

(d)



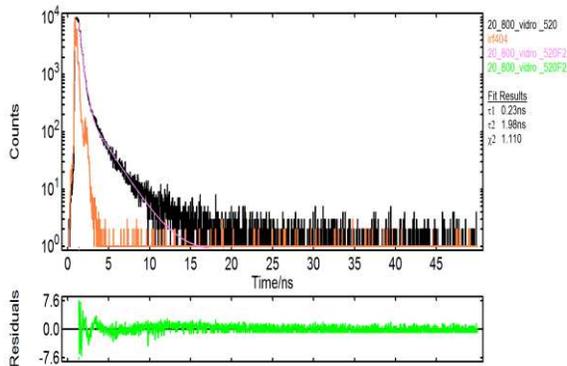
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2420	0.00166	B1	<input type="checkbox"/>	0.215	93.36
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.2808	0.02416	B2	<input type="checkbox"/>	0.003	6.64
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0505	0.0029	A	<input type="checkbox"/>	0.930	
$\chi^2 : 1.021$							

(e)



	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2514	0.00206	B1	<input type="checkbox"/>	0.160	90.51
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	2.2395	0.03042	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	9.49
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.0137	0.0068	A	<input type="checkbox"/>	0.831	
$\chi^2 : 1.016$							

(f)

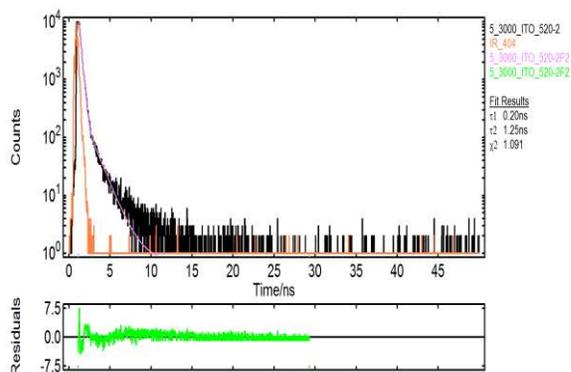


	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2306	0.00185	B1	<input type="checkbox"/>	0.208	88.89
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.9790	0.02221	B2	<input type="checkbox"/>	0.003	11.11
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.1207	0.0061	A	<input type="checkbox"/>	0.820	
$\chi^2 : 1.110$							

(g)

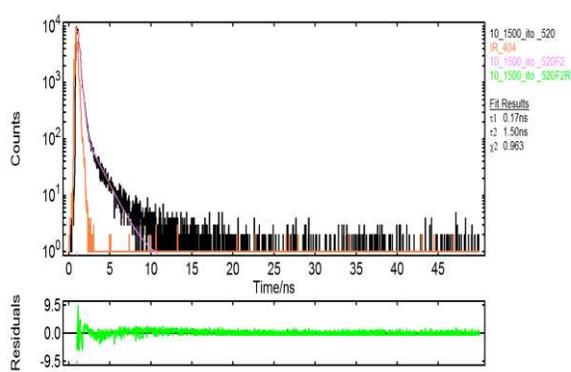
Anexo 6: Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, sustentadas em vidro e filme *espesso*: (a) 52 nm; (b) 115 nm; (c) 167 nm; (d) 185 nm; (e) 450 nm; (f) 518 nm; (g) 617 nm  $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{exc} = 520$  nm.

Anexo 7 - Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/ITO/PFO-MEHPPV).  $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$ .



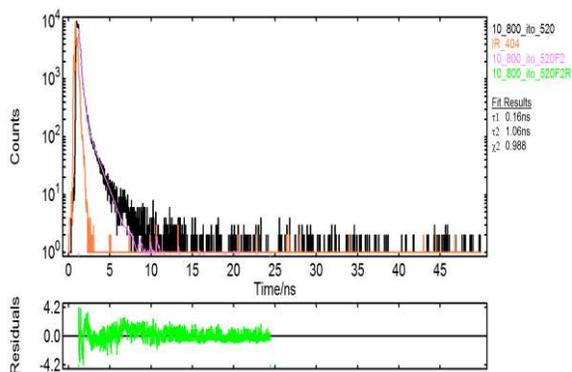
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.1993	0.00169	<input type="checkbox"/>	B1 0.241	0.0016	92.47
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.2492	0.02041	<input type="checkbox"/>	B2 0.003	0.0001	7.53
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ -0.0796	0.0025	<input type="checkbox"/>	A 0.767		
$\chi^2 : 1.091$						

(a)



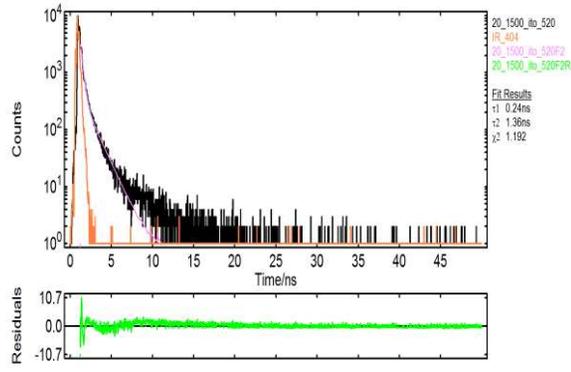
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.1747	0.00156	<input type="checkbox"/>	B1 0.229	0.0016	93.45
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.4954	0.02516	<input type="checkbox"/>	B2 0.002	0.0001	6.55
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.0101	0.0026	<input type="checkbox"/>	A 0.622		
$\chi^2 : 0.963$						

(b)



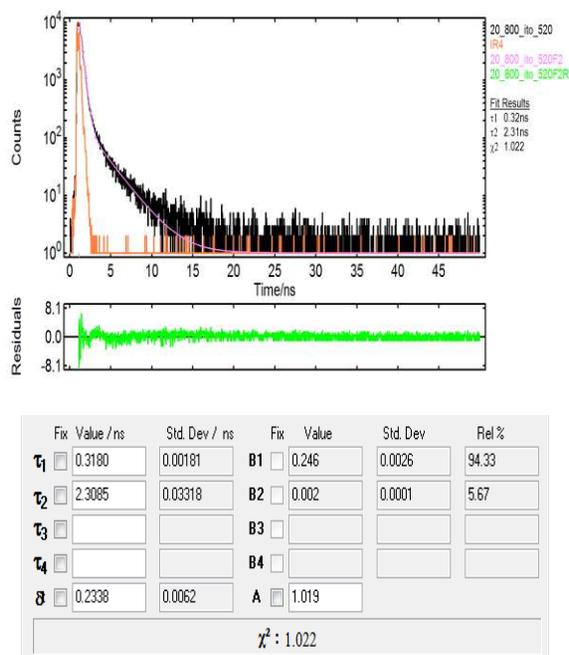
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.1571	0.00245	<input type="checkbox"/>	B1 0.271	0.0072	90.88
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.0578	0.01615	<input type="checkbox"/>	B2 0.004	0.0001	9.12
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ -0.0376	0.0095	<input type="checkbox"/>	A 0.520		
$\chi^2 : 0.988$						

(c)



Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
<input type="checkbox"/>	$\tau_1$ 0.2365	0.00510	<input type="checkbox"/>	B1 0.093	0.0038	78.86
<input type="checkbox"/>	$\tau_2$ 1.3576	0.01790	<input type="checkbox"/>	B2 0.004	0.0001	21.14
<input type="checkbox"/>	$\tau_3$		<input type="checkbox"/>	B3		
<input type="checkbox"/>	$\tau_4$		<input type="checkbox"/>	B4		
<input type="checkbox"/>	$\delta$ 0.0504	0.0188	<input type="checkbox"/>	A 0.441		
$\chi^2 : 1.192$						

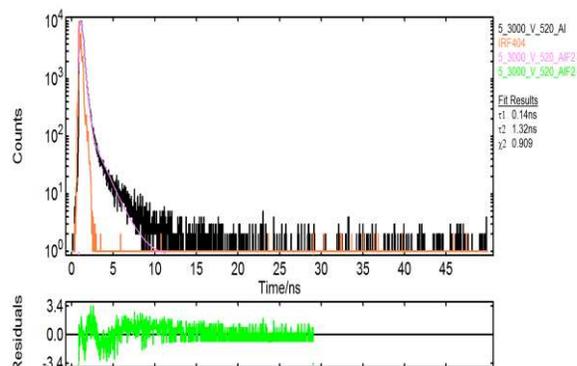
(d)



(e)

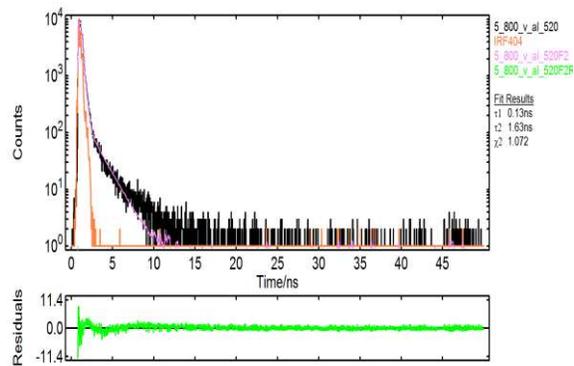
Anexo 7: Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/ITO/PFO-MEHPPV). (a) 52 nm; (b) 167 nm; (c) 185 nm; (d) 518 nm; (e) 617 nm.  $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{exc} = 520$  nm.

Anexo 8 - Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/PFO-MEHPPV/AI).  $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$ .



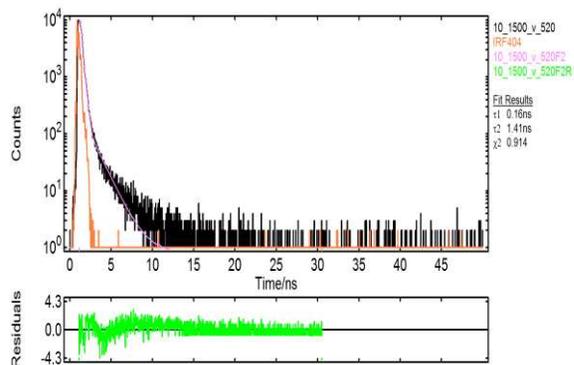
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1360	0.00084	B1	<input type="checkbox"/>	0.340	94.12
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.3221	0.02267	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	5.88
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0373	0.0005	A	<input type="checkbox"/>	0.800	
$\chi^2 : 0.909$							

(a)



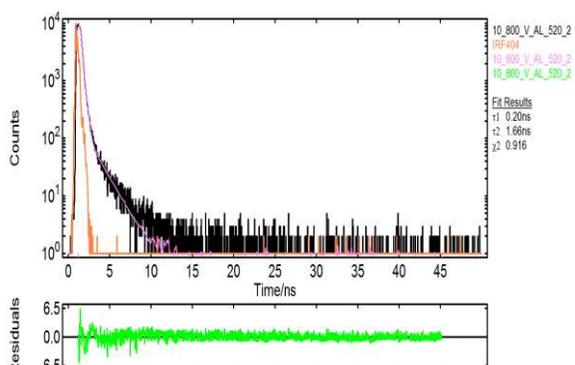
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1281	0.00084	B1	<input type="checkbox"/>	0.326	93.49
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.6260	0.02515	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	6.51
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.0356	0.0005	A	<input type="checkbox"/>	0.381	
$\chi^2 : 1.072$							

(b)



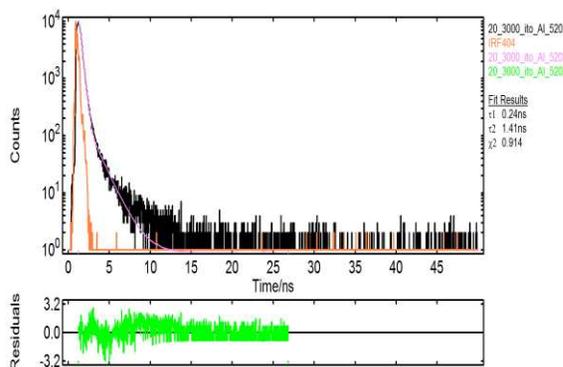
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1581	0.00142	B1	<input type="checkbox"/>	0.298	93.99
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.4092	0.02425	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	6.01
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0658	0.0020	A	<input type="checkbox"/>	0.810	
$\chi^2 : 0.914$							

(c)



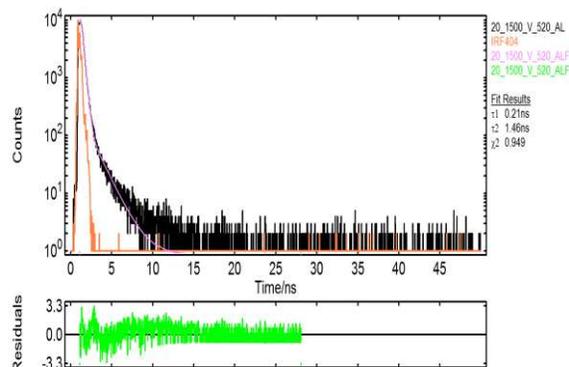
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1963	0.00139	B1	<input type="checkbox"/>	0.267	94.95
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.6649	0.02935	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	5.05
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.1178	0.0026	A	<input type="checkbox"/>	0.414	
$\chi^2 : 0.916$							

(d)



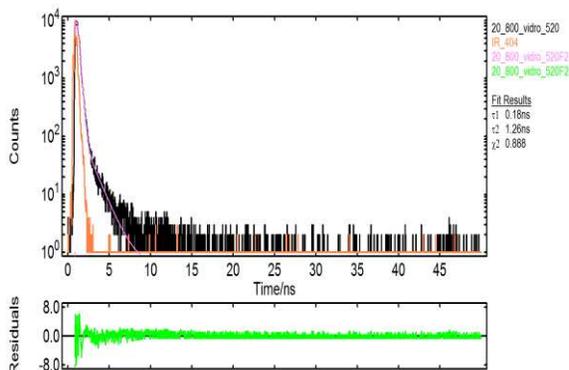
	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2424	0.00191	B1	<input type="checkbox"/>	0.227	93.58
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.4057	0.02567	B2	<input type="checkbox"/>	0.003	6.42
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0680	0.0044	A	<input type="checkbox"/>	0.906	
$\chi^2$ : 0.914							

(e)



	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2075	0.00148	B1	<input type="checkbox"/>	0.256	94.77
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.4552	0.02797	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	5.23
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0336	0.0020	A	<input type="checkbox"/>	0.871	
$\chi^2$ : 0.949							

(f)

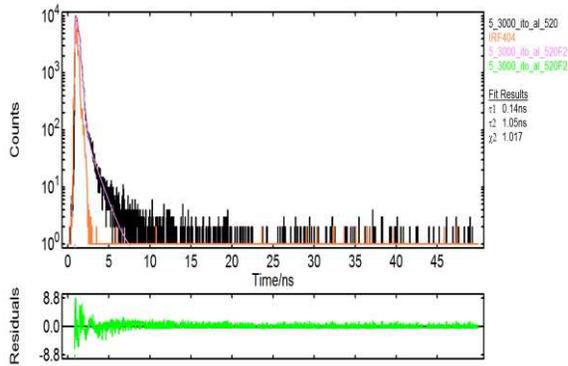


	Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1841	0.00102	B1	<input type="checkbox"/>	0.247	96.31
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.2580	0.03099	B2	<input type="checkbox"/>	0.001	3.69
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>		
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>		
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0183	0.0009	A	<input type="checkbox"/>	0.567	
$\chi^2$ : 0.888							

(g)

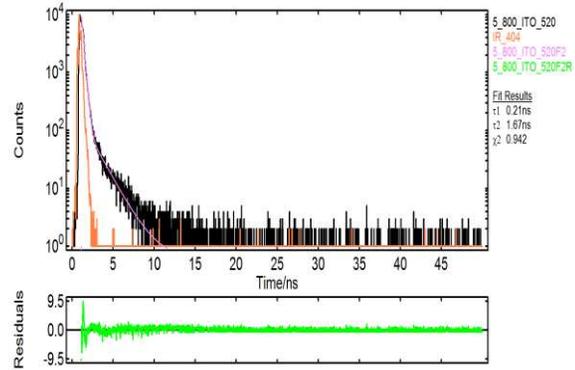
Anexo 8: Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/PFO-MEHPPV/Al): (a) 52 nm; (b) 115 nm; (c) 167 nm; (d) 185 nm; (e) 450 nm; (f) 518 nm; (g) 617 nm  $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{exc} = 520$  nm.

Anexo 9 - Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/ITO/PFO-MEHPPV/AI).  $\lambda_{exc} = 404 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{exc} = 520 \text{ nm}$ .



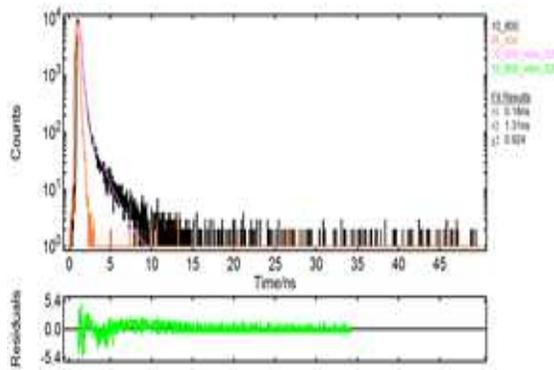
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %		
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1398	0.00096	B1	<input type="checkbox"/>	0.311	0.0020	95.74
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.0542	0.02415	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	0.0001	4.26
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>			
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>			
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.0144	0.0006	A	<input type="checkbox"/>	0.476		
$\chi^2 : 1.017$								

(a)



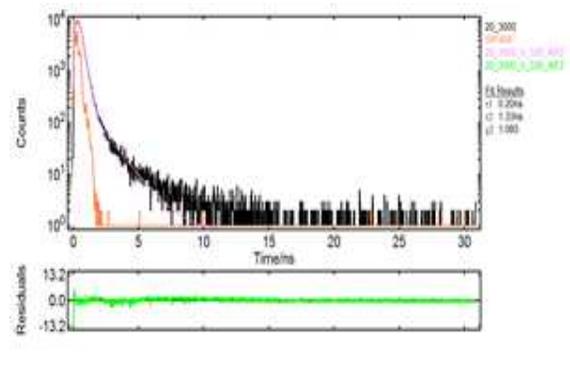
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %		
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2056	0.00181	B1	<input type="checkbox"/>	0.235	0.0037	95.44
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.6729	0.03211	B2	<input type="checkbox"/>	0.001	0.0001	4.56
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>			
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>			
$\delta$	<input type="checkbox"/>	0.0257	0.0075	A	<input type="checkbox"/>	0.636		
$\chi^2 : 0.942$								

(b)



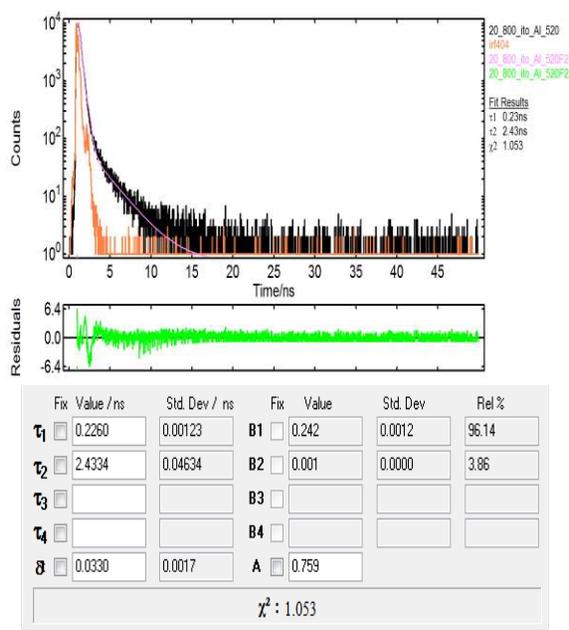
Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %		
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.1819	0.00164	B1	<input type="checkbox"/>	0.249	0.0019	94.13
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.3101	0.02451	B2	<input type="checkbox"/>	0.002	0.0001	5.87
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>			
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>			
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0479	0.0025	A	<input type="checkbox"/>	0.622		
$\chi^2 : 0.924$								

(c)



Fix	Value / ns	Std. Dev / ns	Fix	Value	Std. Dev	Rel %		
$\tau_1$	<input type="checkbox"/>	0.2014	0.00097	B1	<input type="checkbox"/>	0.253	0.0012	93.44
$\tau_2$	<input type="checkbox"/>	1.3342	0.02249	B2	<input type="checkbox"/>	0.003	0.0001	6.56
$\tau_3$	<input type="checkbox"/>			B3	<input type="checkbox"/>			
$\tau_4$	<input type="checkbox"/>			B4	<input type="checkbox"/>			
$\delta$	<input type="checkbox"/>	-0.0184	0.0004	A	<input type="checkbox"/>	0.812		
$\chi^2 : 1.085$								

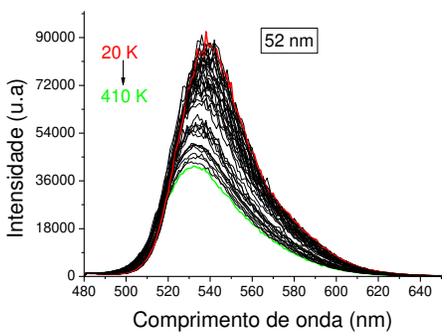
(d)



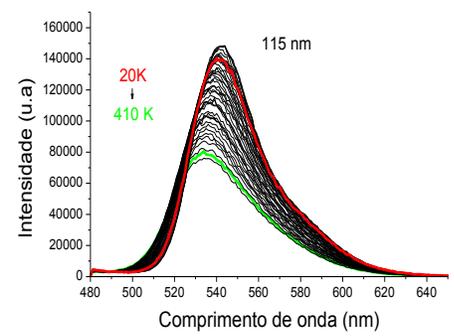
(e)

Anexo 9: Curvas de tempo de decaimento das amostras de PFO-MEHPPV em filme, com diferentes espessuras, (vidro/ITO/PFO-MEHPPV/Al): (a) 52 nm; (b) 115 nm; (c) 185nm; (d) 450 nm; (e)617 nm.  $\lambda_{exc} = 404$  nm,  $\lambda_{exc} = 520$  nm.

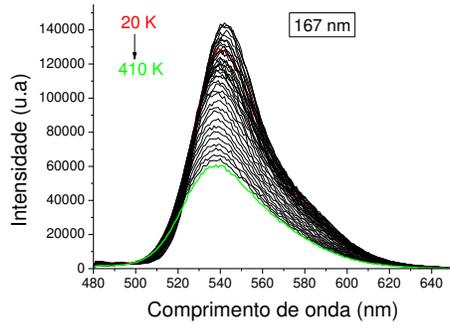
Anexo 10 – Espectros de fluorescência em função da temperatura das amostras de F8BT com diversas espessuras.



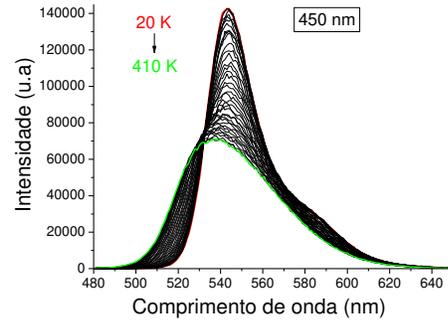
(a)



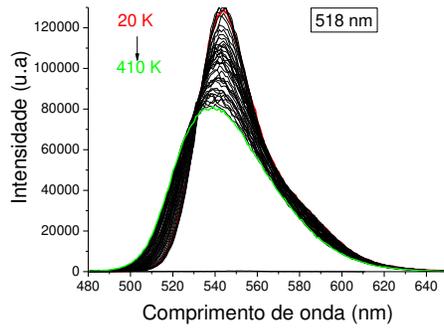
(b)



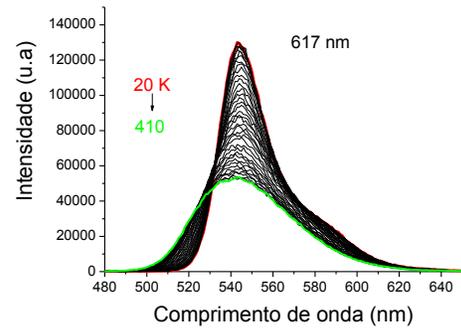
(c)



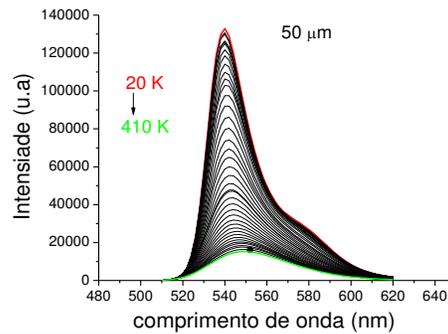
(d)



(e)



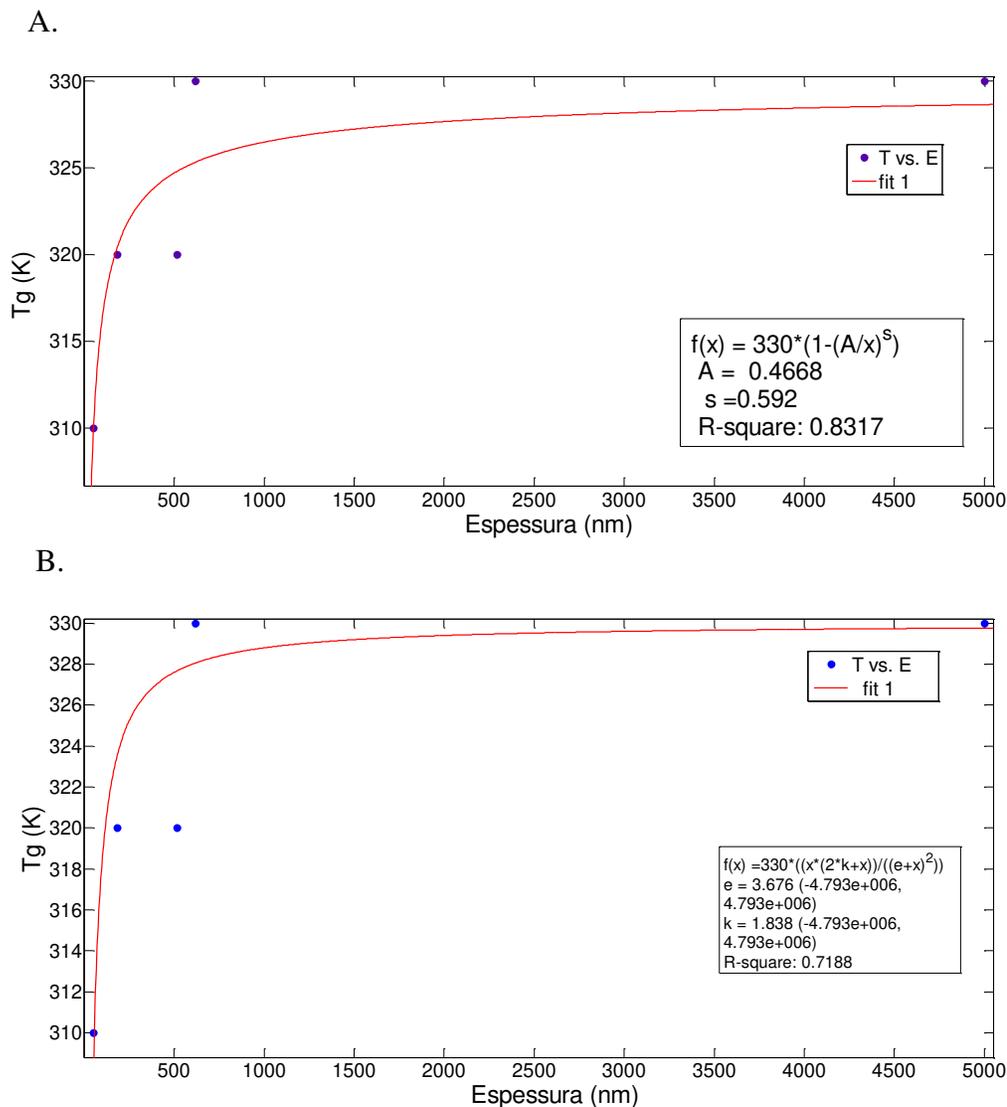
(f)



(g)

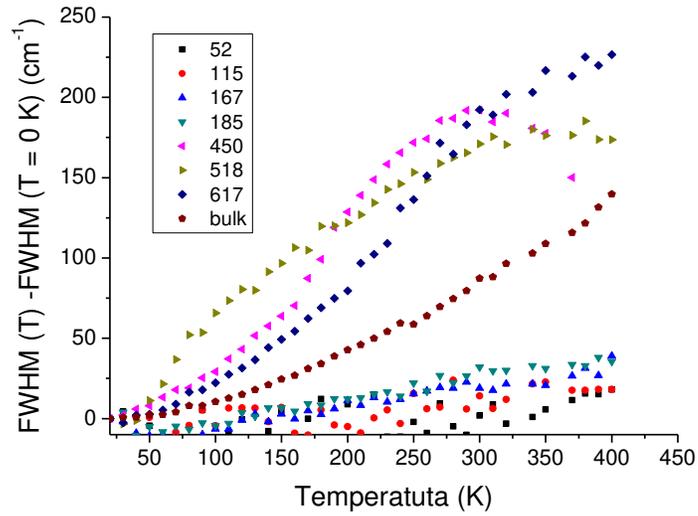
Anexo10: Espectros de fluorescência em função da temperatura das amostras de F8BT de espessura: (a) 52 nm, (b) 115 nm, (c) 167 nm, (d) 450 nm, (e) 518 nm, (f) 617 nm e (g) 50  $\mu\text{m}$  (espesso) .  $\lambda_{\text{exc}} = 450$  nm.

Anexo 11 – Temperatura de transição vítrea *versus* espessura para o polímero F8BT ajustadas através do modelo proposto por Keddie (Equação 4) e proposto por Kim (Equação 5).



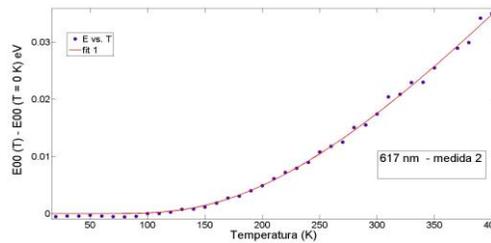
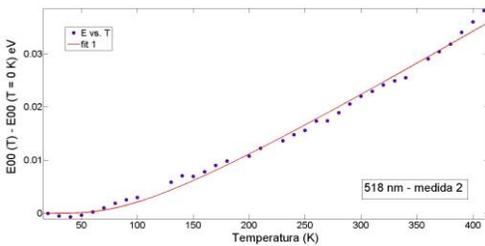
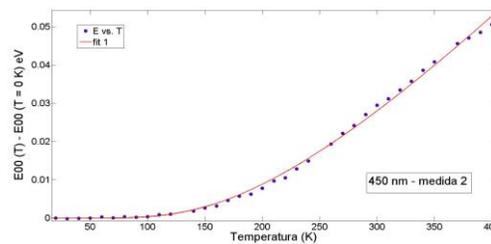
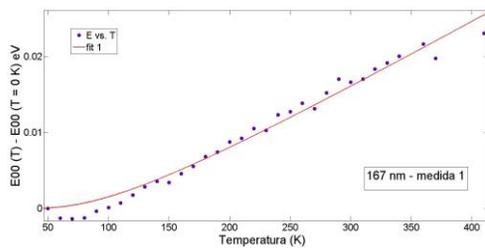
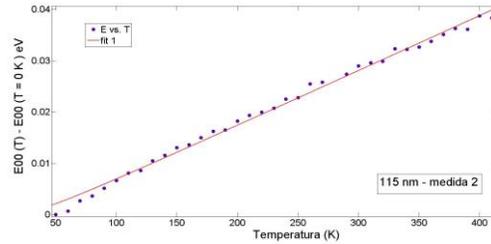
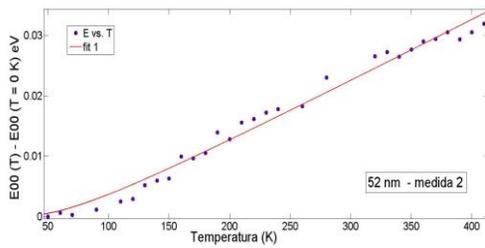
Anexo 11: Temperatura de transição vítrea *versus* espessura para o polímero F8BT. Linha vermelha representa o melhor ajuste feito através da (A) Equação 4, modelo proposto por Keddie e (B) Equação 5, modelo proposto por Kim.

Anexo12- Alargamento espectral diferencial para da banda 0-0 do filme F8BT com diferentes espessuras.



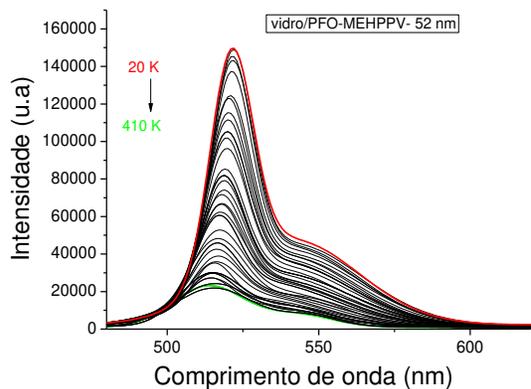
Anexo 12: Alargamento espectral diferencial para da banda 0-0 do filme F8BT com diferentes espessuras

Anexo 13 - Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes F8BT com diferentes espessuras (sustentados em vidro) e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da Equação 43.

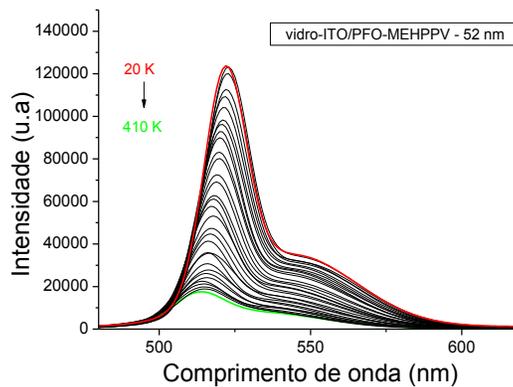


Anexo 13: Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes F8BT com diferentes espessuras (sustentados em vidro) e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da Equação 43.

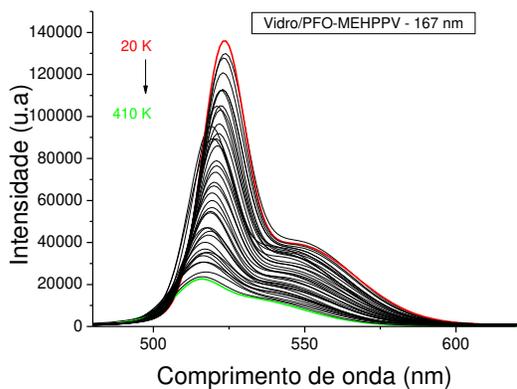
Anexo 14- Espectros de fluorescência em função da temperatura das amostras de PFO-MEHPPV com diversas espessuras.



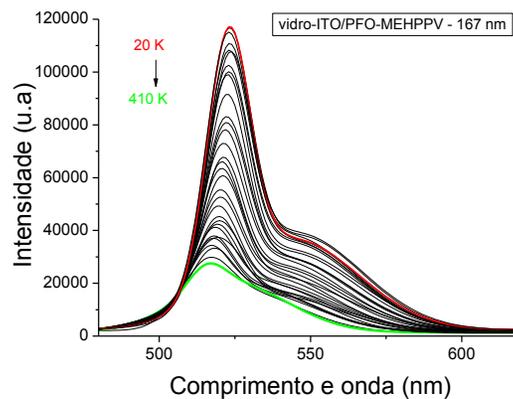
(a)



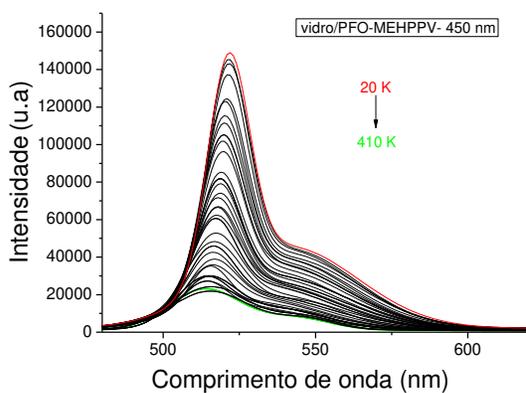
(b)



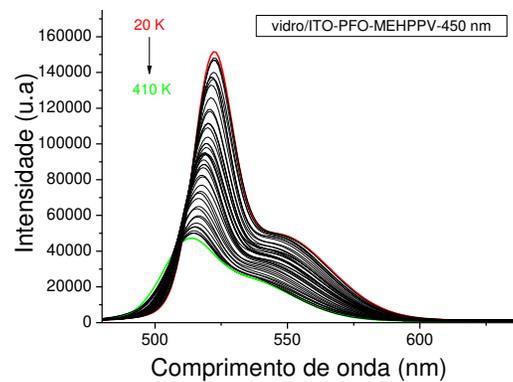
(c)



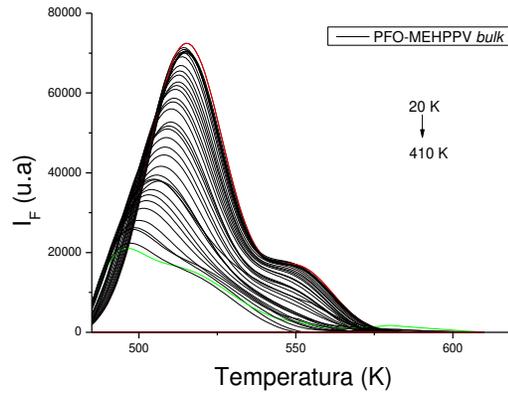
(d)



(e)



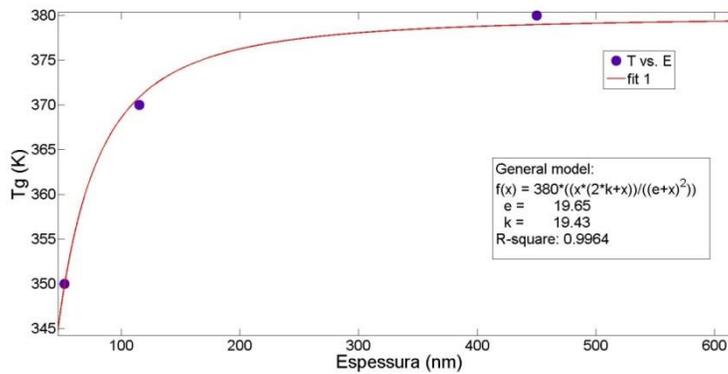
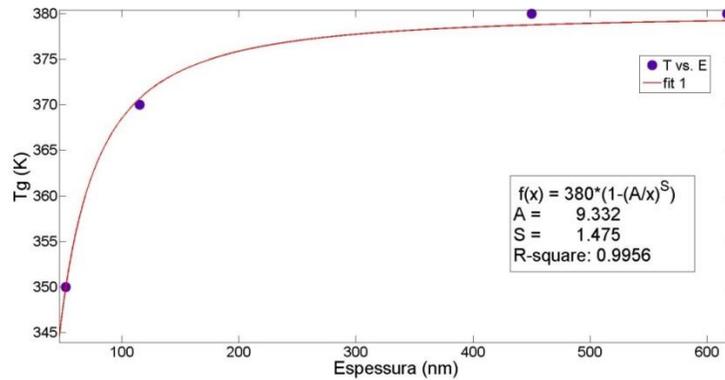
(f)



(g)

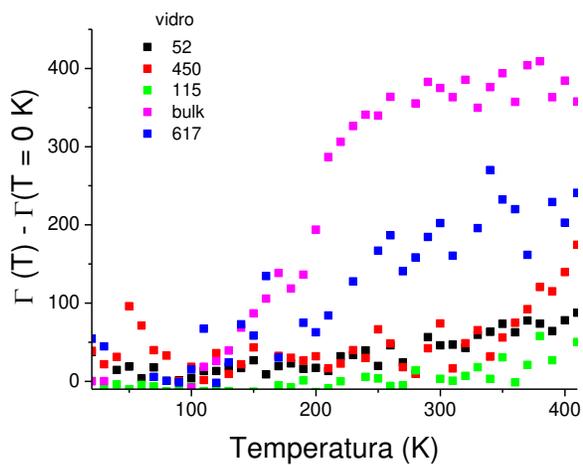
Anexo 14: Espectros de fluorescência em função da temperatura das amostras de PFO-MEHPPV de espessura: (a) vidro-PFO-MEHPPV 52 nm , (b) vidro/ITO-PFO-MEHPPV 52 nm (c) vidro-PFO-MEHPPV 167 nm, (d) vidro/ITO-PFO-MEHPPV 167 nm, (e) vidro-PFO-MEHPPV 450 nm, (f) vidro/ITO-PFO-MEHPPV 450 nm, (g) espesso 50  $\mu\text{m}$ .  $\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$ .

Anexo 15 - Temperatura de transição vítrea *versus* espessura para o polímero PFO-MEHPPV ajustadas através do modelo proposto por Keddie (Equação 4) e proposto por Kim (Equação 5).

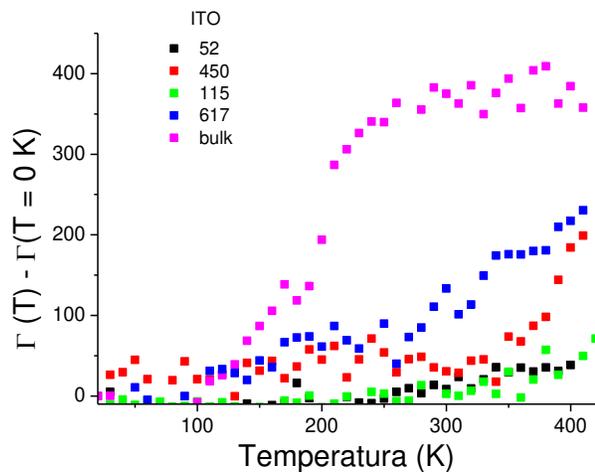


Anexo 15: Temperatura de transição vítrea *versus* espessura para o polímero PFO-MEHPPV ajustadas através do modelo proposto por Keddie (Equação 4) e proposto por Kim (Equação 5).

Anexo 16: Alargamento espectral diferencial para banda 0-0 dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras, sustentados em vidro e em vidro recoberto com ITO.



(a)



(b)

Anexo 16: Alargamento espectral diferencial para banda 0-0 dos filmes de PFO-MEHPPV com diferentes espessuras, sustentados em vidro (a) e em vidro recoberto com ITO (b).

Anexo 17: Deslocamento da banda 0-0 em função da temperatura dos filmes PFO-MEHPPV com diferentes espessuras sustentados em vidro e filme espesso. As curvas contínuas são os melhores ajustes feitos através da equação 43.

