Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos

NATHÁLIA PIO APRILE

**Absorção Fotoinduzida de Onda Contínua
(CW-PIA) em Polímeros Semicondutores**

São Carlos
2015

Nathália Pio Aprile

Absorção Fotoinduzida de Onda Contínua (CW-PIA) em Polímeros Semicondutores

Versão Corrigida
(original na unidade)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais na Universidade de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Paulo Barbeitas Miranda

**São Carlos
2015**

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

P654a Pío Aprile, Nathália
Absorção Fotoinduzida de Onda Contínua (CW-PIA) em
Polímeros Semicondutores / Nathália Pío Aprile;
orientador Paulo Barbeitas Miranda. São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Polímeros Conjugados. 2. Eletrônica Orgânica. 3.
Espectroscopia de Modulação. 4. Absorção Fotoinduzida.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **NATHÁLIA PIO APRILE**.

Título da dissertação: "Absorção fotoinduzida de onda contínua (CW-PIA) em polímeros semicondutores".

Data da defesa: 07/12/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Paulo Barbeitas Miranda (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Prof. Dr. **Lino Misoguti**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **René Alfonso Nome Silva**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Sergio Lima Segantine**

Ao Renato, por muitas vezes querer ter ido, mas tantas vezes ter ficado.

*“O mais importante é a mudança,
o movimento,
o dinamismo,
a energia.*

Só o que está morto não muda!”

Edson Marques

AGRADECIMENTOS

É engraçado pensar na quantidade de pessoas significativas que passaram em minha vida nos últimos anos, a tentativa de mencioná-las seria tediosa para quem lê e talvez não verdadeira para com todas que meu coração sabe e minha mente negligência, mas como é de praxe numa dissertação, há que se tentar alguns lembretes, espero que os que aqui não estão declarados entendam. Vamos, lá!

Agradeço muito à Deus a possibilidade de vivenciar esta experiência que é a vida e nela a tentativa de melhora espiritual, dentre tombos e engatinhadas, aqui estou e devo a Ele!

Sou consciente que as ‘tentativas São Carlenses’ de uma vida profissional não seriam possíveis sem a doação de amor, paciência, sono, às vezes financeira- e “bota” financeira nisso, rs - doação de injeção de ânimo, que me enchem de força e de vitalidade nas horas difíceis; feito com maior desprendimento que já vi, do Rê (Renato Juliano Martins) hoje amigo e namorado. Valeu, Juju!

Agradeço a minha família que sempre me apoiou ao seu modo para estar aqui e principalmente ao meus pais (Ivanir Aprile e José Carlos Aprile), que sempre se preocuparam em mostrar a nós diretrizes morais, éticas e até mesmo filosóficas para constituição do caráter de um ser. Que solidificaram em mim o desejo de crescimento e melhora íntima e me impregnaram o discurso de que mesmo que a vida traga caminhos tortuosos e difíceis a necessidade do ser de progredir é fatal, logo, não desistir e lutar com discernimento é saída única para se alcançar, ao final do processo, um ser muito mais desenvolvido de suas capacidades e qualidades verdadeiras, do que o que o iniciou. Isso fomenta (ainda e sempre) meus sonhos de ciência e lhes agradeço por nunca apagá-los em mim.

Eu não tenho palavra para agradecer a pessoa que mais me inspirou neste projeto, meu orientador, Paulo B. Miranda, não só pelo excelente profissional dedicado e arrojado que é, mas pela delicadeza, bondade, humildade do caráter que tem. Ele não sabe quantos moinhos em

forma de dragões construídos por mim em meus sonhos de cavaleiro covarde e sem autoestima tive de enfrentar. Se em Quixote a inspiração é uma bela donzela de virtudes jamais alcançáveis, aqui foram a delicadeza e a confiança do trato. Moinho algum, real ou não, autoconstruído ou apenas usurpado perdura à generosidade aqui encontrada. “E eu serei infinitamente grata!” Todos os dias, agradeço pela oportunidade que me deu e agradeço a vida por esse encontro. – “Quando muitas portas foram negadas, você olhou para uma menina, sem preconceitos e ela pôde sorrir de novo; muito obrigada”!!

Encontrei amigos onde não esperava e me descobri “acalentada”, agradeço de coração pelas horas de incentivo, carinho, risadas e solução de dúvidas a: a Edna Spada, a Renata Batista, a Francineide Araújo (a Fran), a Sabrina Nicolleti, a Cristiane Daikuzono (a Cris), o Gustavo Valente, o Tiago Santiago, o Leandro Zago, o Raphael Caface, o Caio Rimoli (e pelas conversas, conselhos e caronas, rs..), a Jaciara Cássia, o Douglas Gomes, o Marcos Moura, e em especial agradeço ao Daniel Roger e ao Joaquim Brasil por fazerem de meus problemas de laboratórios os seus e buscarem soluções mais que depressa para me ajudar!

Aos amigos destas e de tantas outras vidas: Heloysa Aprile, Rafael Aprile, Priscilla Freddi, Giovana Rossati, Taina Zampieri e Tatiara Pinto. Obrigada por me ouvirem, por me aceitarem, por brigarem comigo quando é preciso, mas acima de tudo por me amarem; eu amo vocês!

Agradeço ao grupo de Polímeros Bernhard Gross pelo apoio, ao técnicos que aqui trabalham em especial ao Marcos, a Débora e ao Bruno. Agradeço a CAPES, FAPESP e ao INEO pelo financiamento, ao IFSC e ao programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Visor Flexível AMOLED (Active-Matrix Organic light Emitting Diodes), fabricado pela Samsung® anunciada produção em larga escala em abril de 2012.	26
Figura 2: Esquema mostrando a modulação do feixe de bombeio e o atraso temporal entre os feixes de bombeio e de prova da técnica TAS. Adaptado de (LANZANI, 2012a).....	28
Figura 3: Ligações do tipo σ e π para o benzeno. Adaptado de (Coutinho, 2011).....	32
Figura 4: a) Polímero conjugado com superposição dos orbitais p_z fora do plano molecular. b) Orbitais do sistema- π HOMO e LUMO, com dois elétrons de spin opostos ocupando o orbital mais energético (HOMO). Adaptado de (MIKHENKO, 2012).	33
Figura 5: Diagrama de Jablonski das transições eletrônicas em semicondutores orgânicos. São descritos verticalmente as energias dos estados singletos (S_0 e S_1) e tripletos (T_0 e T_n). As flechas representam (1) Absorção, (2) fluorescência, (3 e 5) transições não radiativas, (4) cruzamento intersistemas (intersystem crossing), (6) fosforescência e (7) absorção fotoinduzida. Adaptado de (MIKHENKO, 2012).	36
Figura 6: Espectro idealizado de um polímero comum mostrando a variação da absorção devido à presença de espécies excitadas. Cada variação tem sua ocorrência numa parte diferente do espectro indicando a presença dessas espécies. Adaptado de (CLARK; LANZANI, 2010).....	38
Figura 7: Ideia simplificada da técnica CW-PIA mostrando a superposição (overlap) na amostra entre o feixe de bombeio (laser) e o feixe de prova (lâmpada). Adaptada de (CABANILLAS-GONZALEZ; GRANCINI; LANZANI, 2011).	42
Figura 8: (a) Modulação realizada pelo chopper na excitação no experimento de CW-PIA. (b) Cinética do sinal ($\Delta T/T$) - proporcional à população de estados excitados $N(t)$ - para um tempo de vida dos estados excitados menor do que o período de modulação. (c) Cinética do sinal para o tempo de vida dos estados maior do que o período de modulação. Adaptada de (LANZANI, 2012b).	44

Figura 9: Gráfico das partes em fase (–) e quadratura (–) para expressão $N\omega(t)$, proporcional ao sinal num experimento de cw-PIA, em função da frequência de modulação.....	47
Figura 10: Estrutura química do rr-P3HT (à esquerda) e do PCBM (à direita).	48
Figura 11: Espectro de cw-Pia para (a) filme com P3HT e (b) blenda de filme fino de P3HT/PCBM medidos a 6,5K com feixe de bombeio de intensidade de 680mW/cm ² . Ambos os filmes foram preparados com a técnica spin-coating usando diclorobenzeno como solvente. Extraída e adaptado de (KOBAYASHI et al., 2011a).....	49
Figura 12: Processos fotofísicos gerados em uma interface doador/aceitador em OPVs. Adaptado de (DYSON et al., 2012).	50
Figura 13: Figura ilustrando o processo de preparação de filmes através da técnica de spin-coating. As etapas 1, 2, 3 e 4 representam a deposição da solução no substrato, a eliminação do solvente pela rotação até a formação completa do filme, respectivamente. Adaptado de (ARAÚJO, 2014).....	52
Figura 14: Fórmula estrutural dos compostos PAH, PSS, P3KHT e P6N usados nos filmes preparados pela técnica LbL. Foram preparados filmes envolvendo P3KHT/PAH, P6N/PSS e P3KHT/P6N.....	53
Figura 15: Processo de automontagem dos filmes LbL. Em a) tem-se a adsorção da primeira camada de polieletrólito (polications) compensando a carga da superfície do substrato, e em seguida é feito o enxágue. Em b) há a adsorção da segunda camada em que o substrato é mergulhado em solução de poliânions mais enxágue, formando uma bicamada. Adaptada de (HEURISON DE SOUSA E SILVA, 2010).	54
Figura 16: Fotografia dos filmes preparados. Os filmes de P3HT e P3HT/PCBM foram preparados utilizando-se a técnica de spin-coating, já os filmes P3KHT/PAH, P6N/PSS e P3KHT/P6N foram preparados através da técnica LbL.	55
Figura 17: Absorção dos filmes utilizados. É possível visualizar uma banda comum aos filmes em 520 nm. Em nossa montagem, o laser usado para excitação dos filmes emite em 405 nm, pois não dispúnhamos de outra opção para excitá-las na banda comum.....	56
Figura 18: Espectro da fotoluminescência para os filmes usados.....	57

Figura 19: a) Figura apresentando descrição dos feixe pump-probe na amostra. b) Representação dos diâmetros dos feixes laser e lâmpada na amostra.....	58
Figura 20: Montagem óptica para cw-PIA realizada neste projeto, aqui MC representa o monocromador e PD representa o fotodiodo.	59
Figura 21: Esquema da montagem óptica para cw-PIA realizada neste projeto, aqui MC representa o monocromador e PD representa o fotodiodo.	60
Figura 22: Apresenta o painel frontal do programa em Labview 7.0, cujas possibilidades de controle podem ser fornecidas pelo usuário através das pequenas caixas de controle identificadas na interface.	64
Figura 23: Apresenta o diagrama de blocos do programa em Labview 7.0 construído para controle do experimento e para a obtenção do espectro de absorção dos estados excitados da amostra.....	65
Figura 24: Representação do sinal do lock-in em função do tempo de aquisição, durante uma mudança de comprimento de onda de detecção. N representa o número de amostras (pontos cinza no gráfico) lidas pelo lock-in, com tempo de leitura (Δt_l) entre uma amostra e outra, durante a aquisição de dados. A constante de tempo tl do lock-in determina o seu tempo típico de resposta a uma variação súbita do sinal.	66
Figura 25: Representação da normalização do sinal cw-PIA feito para em nossos espectros. A normalização garante obtermos as propriedades da amostra independente dos filtros usados. Note que as legendas IR610 e IR1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento. Espectro medido para um filme de P3HT/PCBM.	68
Figura 26: Espectro de PA do filme LbL de P6N, cujo sinal é menor que o detectável pelo aparato experimental. Essa medida mostra o ruído típico inerente à montagem e, portanto, o menor sinal mensurável nesse aparato com o tempo de aquisição utilizado.	69
Figura 27: a) Gráfico da intensidade transmitida em função do comprimento de onda na região do visível para filme LbL de P6N. b) Gráfico da intensidade transmitida em função do comprimento de	

onda na região do infravermelho para filme LbL de P6N. Note que as legendas IR610 e IR1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento. 70

Figura 28: Esquema para ilustrar a diferença espacial entre as posições relativas das fendas dos monocromadores (MCs) do visível e do região infravermelho. A elipse vermelha indica, na amostra, o feixe de prova enquanto a elipse em azul indica o feixe de bombeio, já retângulo em laranja indica a região de overlap entre os feixes de bombeio e prova. O quadrado em vermelho indica entrada do MC da região do IR para o qual o experimento foi otimizado, enquanto o retângulo tracejado verde indica a entrada do MC da região Visível. A linha roxa indica a diferença espacial entre as fendas dos MCs e com isso é possível perceber que a mesma região do overlap não adentra os dois MCs. 71

Figura 29: Espectro de absorção fotinduzida para uma blenda de P3HT/ PCBM (1:1) em temperatura ambiente com a mudança dos pares monocromador-detector para cada região do espectro a ser analisada: visível e infravermelho. As inscrições Vis, se destinam a região do monocromador do visível, enquanto IR 610 e IR 1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento na região do infravermelho. 72

Figura 30: Espectro de absorção fotinduzida para uma blenda de P3HT/ PCBM 1:1 em temperatura ambiente com a mudança dos pares monocromador-detector para cada região do espectro a ser analisada: visível e infravermelho. Aqui o espectro da parte visível foi multiplicado por uma constante. As inscrições Vis, se destinam a região do monocromador do visível, enquanto IR 610 e IR 100 denotam os filtros utilizados durante o experimento na região do infravermelho. 73

Figura 31: Dependência do sinal ΔT em função da potência do feixe da lâmpada. A barra de erro foi gerada fazendo-se médias do sinal ΔT no programa construído em Labview 7.0 apresentado na seção 4.2. 74

Figura 32: Dependência do sinal de ΔT em função da variação da potência do laser de bombeio. A curva vermelha é um ajuste dos dados com a dependência do tipo raiz quadrada da potência. A barra de erro foi gerada fazendo-se médias do sinal ΔT no programa construído em Labview 7.0 apresentado na seção 4.2. 75

Figura 33: Testes para investigar a degradação sofridas pelos filmes de P3HT:PCBM utilizados durante 3 horas de iluminação por ambos feixes, bombeio e prova. As potências dos feixes de bombeio e prova bem como seus diâmetros na amostra estão indicados na Figura 19 no capítulo 4.2.....	78
Figura 34: Espectros de cw-PIA com variação de temperatura para o filme de P3HT em vácuo. Aqui é possível identificar dois picos devido à presença de cargas em (~ 650 nm) e em (~ 1000 nm) de acordo com a literatura.....	79
Figura 35: Espectros cw-PIA com variação de temperatura do filme de P3HT/ PCBM em vácuo. Aqui é possível identificar ampla banda devido à presença de cargas desde (650 nm a 1000 nm) de acordo com a literatura.....	80
Figura 36: Sinal de cw-Pia, no comprimento de onda de prova de 1000nm, em função da frequência de modulação para o P3HT/PCBM em 298K. O tempo de vida das espécies excitadas estimado é de 21,2 μs	81
Figura 37: Sinal de cw-Pia, no comprimento de onda de prova de 1000nm, em função da frequência de modulação para o P3HT/PCBM em 50 K. O tempo de vida das espécies excitadas estimado é de 31,8 μs	82
Figura 38: Medida do espectro cw-PIA para o filme LbL de P3KHT/ P6N em temperatura ambiente no ar. Nesse filme podemos observar uma ampla banda similar àquela identificada no filme de P3HT/PCBM feito pela técnica de spin-coating de aproximadamente 650 nm a 1000 nm e creditamos essa banda à presença polarônica no filme indicando que o filme LbL de P3KHT/P6N possa ser usado na construção de células solares.....	83
Figura 39: Medida do espectro cw-PIA para P6N/PSS em temperatura ambiente no ar. Dentro da nossa relação sinal/ruído não determinamos quaisquer sinais de estados de vida longa sendo gerados, portanto, obtivemos sinal de cw-PIA nulo.	84
Figura 40: Medida do espectro cw-PIA para o filme LbL de P3KHT/PAH em temperatura ambiente no ar. Devido à baixa relação sinal ruído desse espectro, não podemos afirmar com certeza sobre a existência de sinal.	85

Figura 41: Comparação entre os espectros cw-PIA obtidos anteriormente para a blenda P3HT/ PCBM e para o filme LbL de P3KHT/P6N em temperatura ambiente..... 86

Figura 42: Espectros cw-PIA normalizados pela raiz quadrada da potência do bombeio absorvida num modelo de recombinação bimolecular para a blenda de P3HT/ PCBM e para o filme LbL de P3KHT/P6N em temperatura ambiente. 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Algumas das informações relevantes como carga, spin, tempo de vida e assinatura espectral dos estados gerados em PCs. Adaptada de (LANZANI, 2012a).	35
Tabela 2: Medida da espessura dos filmes utilizados realizadas através de um perfilômetro mecânico.	56
Tabela 3: Tabela com os parâmetros selecionados no programa LabView7.0 para melhor performance de aquisição de dados.	65

RESUMO

APRILE, N. P. **Absorção Fotoinduzida de Onda Contínua (CW-PIA) em Polímeros Semicondutores**. 67p. Dissertação (Mestrado) – Escola Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Existem algumas técnicas destinadas ao estudo das características fotofísicas de materiais orgânicos ou dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos a base de semicondutores orgânicos. A exemplo disso, a técnica de espectroscopia de absorção fotoinduzida de onda contínua (*Continuous Wave Photoinduced Absorption/cw-PIA*) apresenta grande sensibilidade como método destinado ao estudo dos processos eletrônicos envolvendo espécies excitadas de vida longa. Esta técnica emprega dois feixes ópticos distintos, um para excitação da amostra e outro (feixe de prova) para investigar os estados excitados remanescentes em amostra após bombeio óptico. O presente trabalho tem como objetivo a construção, desenvolvimento e caracterização de um aparato experimental para espectroscopia cw-PIA.

A montagem bem sucedida da técnica foi testada em filme do polímero semicondutor P3HT, em filme de blenda (1:1) de P3HT/PCBM (comumente utilizada como camada ativa em células solares orgânicas) e em filmes automontados camada-a-camada (LbL) do tipo doador-aceitador de carga (P3KHT/P6N), sendo que a molécula P6N foi sintetizada pelo Grupo de Polímeros Bernhard Gross do IFSC-USP. Os filmes LbL de P3KHT/P6N, em comparação aos filmes blenda de P3HT/PCBM, demonstraram uma eficiência maior quanto a geração de portadores de carga com tempo de vida longo.

Palavras chave: Polímeros conjugados, eletrônica orgânica, espectroscopia de modulação, absorção fotoinduzida.

ABSTRACT

APRILE, N. P. **Continuous wave photoinduced absorption (CW-PIA) in semiconducting polymers.** 67p. Dissertação (Mestrado) – Escola Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

There are some techniques for the study of photophysical characteristics of organic materials or electronic and optoelectronic devices based on organic semiconductors. For example, the technique of continuous wave photoinduced absorption spectroscopy (cw-PIA) is a highly sensitive method for the study of the electronic processes involving long-lived excited species. This technique uses two distinct optical beams, one for sample excitation and another for probing the excited states remaining in the sample after optical pumping. The present work aims at the construction, development and characterization of an experimental apparatus for cw-PIA spectroscopy.

The successful implementation of the technique was tested in a film of the semiconducting polymer P3HT and of the blend (1:1) P3HT/ PCBM (usually employed as active layer in organic solar cells), and also in a Layer-by-Layer (LbL) film of donor-acceptor molecules P3KHT/P6N, where the P6N molecule has been synthesized by Polymer Group Bernhard Gross at IFSC- USP. The comparison between P3KHT / P6N LbL film and the blend P3HT/PCBM has demonstrated higher charge carrier generation efficiency (with long lifetime) for the LbL film.

Keywords: Conjugated polymers, organic electronics, modulation spectroscopy, photoinduced absorption.

SUMÁRIO

1	Introdução	25
2	Fotofísica de Polímeros Semicondutores	31
2.1	Polímeros Conjugados (PCs)	31
2.2	Alguns estados e espécies excitados em PCs	33
3	Absorção Fotoinduzida	41
3.1	Absorção fotoinduzida de onda contínua (cw-PIA)	41
4	Materiais e Métodos	51
4.1	Caracterização dos filmes utilizados	51
4.2	Montagem experimental.....	57
4.3	Caracterização da montagem experimental.....	67
5	Resultados e discussões.....	77
5.1	Medidas em filme de P3HT e em blenda de P3HT/PCBM.....	77
5.2	Medidas em filmes LbL de P3KHT/P6N, P3KHT/PAH e P6N/PSS.....	82
6	Conclusão.....	89
	Bibliografia	91

1 Introdução

É sabido que já enfrentamos em meados do século XX uma revolução eletrônica com a inserção dos semicondutores inorgânicos e o advento dos transistores em nossas vidas (SZE; NG, 2006), contudo no início dos anos de 1970 o mundo passou a contar com semicondutores orgânicos e novas perspectivas de aplicações já parecem possíveis (LANZANI, 2012a). Dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, cujo material ativo tem como base semicondutores orgânicos, além de, mais baratos, com facilidade de processamento, alta flexibilidade e transparência, são promessas de fonte de energia limpa e desempenham papel central nas mudanças de paradigmas no uso das reservas energéticas mundiais (COUTINHO, 2011).

Muitas pesquisas desde então, quanto ao desenvolvimento de materiais, elaboração e análise de técnicas para estudo das propriedades químicas e físicas dos mesmos, ou quanto ao desenvolvimento e estudo em aplicações diversas, têm sido realizadas (WOLF, 2013). Muito em eletrônica orgânica já foi desenvolvido, por exemplo, dispositivos emissores de luz (OLEDs: Organic Light Emitting Diodes), dispositivos fotovoltaicos (OPVs: Organic Photovoltaics) para obtenção de energia solar e os transistores eletrônicos orgânicos (OFETs: Organic Field-Effect Transistors) e segundo estudos (ROMAN, 2006) esses dispositivos já são construídos em escalas comerciais como mostra o exemplo na Figura 1, mas ainda atuam como coadjuvantes da tecnologia semicondutora, pois, em geral, apresentam reduzido tempo de vida e baixa eficiência de funcionamento. À exemplo disso, está a baixa mobilidade dos portadores de carga em OFETs inviabilizando sua aplicação em processadores e limitando-os a artigo de uso cotidiano que requerem baixa performance (MOTTI, 2014).

Figura 1: Visor Flexível AMOLED (Active-Matrix Organic light Emitting Diodes), fabricado pela Samsung® anunciada produção em larga escala em abril de 2012.

Nos dispositivos citados anteriormente e em outros, existem importantes questões ligadas a seu desempenho e eficiência, muitas dependem do material, da morfologia e arquitetura adotados, mas apresentam como fundamentais e comuns as questões ligadas a geração, transporte e recombinação de cargas nos semicondutores orgânicos.

Os estados de geração de carga envolvem produção e dissociação de estados excitados, que ocorrem em escala de tempo de femtossegundos (fs) a nanossegundos, enquanto que a recombinação geralmente ocorre em tempos de nanossegundos (ns) a milissegundos (ms).

Nesta ampla faixa temporal uma grande variedade de espécies excitadas já foram identificadas: cargas dissociadas, éxciton, polarons, bipolaron, etc. Cada uma delas passa a ser associada a diferentes transições eletrônicas a partir desse estado excitado: absorção/emissão de éxcitons singlete, tripleto e estados de transferência de carga. Estes estados, por sua vez, são caracterizados tanto pelos processos de excitação sofridos quanto pelos processos de relaxação, sejam estes radiativos ou não, como fluorescência, fosforescência e conversão interna. O

conhecimento detalhado da dinâmica das espécies e estados gerados nesses materiais ainda é bastante fragmentado (Kobayashi *et al.*, 2011), embora seja necessário para o controle de suas estruturas, das propriedades eletrônicas e principalmente optoeletrônicas.

As espécies e estados associados em semicondutores são variados e aqui faz-se necessário a distinção dos processos relevantes a essa dissertação. Os semicondutores moleculares são uma ampla classe de materiais que incluem desde moléculas conjugadas a polímeros conjugados (PCs), que podem apresentar-se na forma de cristais, sólidos amorfos, agregados ou estar isolados em soluções ou matrizes; nesta dissertação, no entanto, nossos estudos tem como foco os processos dados em filmes a base de PCs, mas fica atestado que o que discutido aqui, pode certamente ser ampliado para outros tipos de materiais semicondutores orgânicos.

Existem algumas técnicas destinadas ao estudo destes processos eletrônicos, mas há de se ressaltar duas técnicas importantes para a investigação tanto dos processos dinâmicos de relaxação radiativa (com emissão de luz) quanto dos processos que envolvem decaimento não radiativo (sem emissão de luz): a espectroscopia de absorção transiente (Transient Absorption Spectroscopy- TAS) e a técnica de espectroscopia de absorção fotoinduzida de onda contínua (Continuous Wave Photoinduced Absorption/cw-PIA). Ambas são conhecidas e referidas na literatura como espectroscopia *pump-probe* (espectroscopia de bombeio e prova), pois fundamentalmente são usados dois feixes ópticos distintos com esse intuito: enquanto um laser modulado com o comprimento de onda na banda de absorção da amostra gera variações em sua transmissão (ΔT), um segundo feixe de luz branca investiga os estados excitados remanescentes.

A diferença entre as técnicas, além de alguns detalhes na montagem experimental, está na faixa temporal alcançada. A TAS se utiliza de um laser pulsado de alta resolução temporal (fs-ns) para excitar a amostra e um pulso de luz branca, geralmente advindo do próprio laser através de processos não lineares e atrasado temporalmente deste por um tempo τ , como mostra a Figura 2.

Figura 2: Esquema mostrando a modulação do feixe de bombeio e o atraso temporal entre os feixes de bombeio e de prova da técnica TAS. Adaptado de (LANZANI, 2012a).

A região do encontro espacial entre os feixes, isto é, a região de *overlap*, é de fundamental importância, pois o sinal ΔT depende da presença dos dois feixes, e portanto só é gerado naquela região. Em TAS além do *overlap* espacial é levado em conta o atraso temporal τ entre os dois pulsos, que confere à técnica uma análise da dinâmica dos processos envolvidos. Em cw-PIA, o *overlap* temporal não pode ser analisado, pois como ficará mais claro, os feixes utilizados são contínuos (cw) e a técnica trabalha no estudos dos processos em situações quase estacionárias.

A TAS abrange toda escala temporal de fs a ms, mas é melhor empregada no estudo das dinâmicas iniciais, fs-ns (KOBAYASHI et al., 2011a). Em escalas temporais maiores que microssegundo (μ s) a densidade das espécies excitadas apresentam grande decréscimo e é difícil observar sua absorção com boa relação sinal/ruído. Para estudos em células solares, por exemplo, a intensidade de bombeio da ordem de $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ necessária para medidas de TAS pode gerar portadores de carga incomuns à condição de iluminação solar típica ($\sim 100 \text{mW}/\text{cm}^2$).

Já a técnica cw-PIA pode ser realizada, por exemplo, com essa intensidade média de iluminação, além do que pode detectar sensivelmente processos fotofísicos que ocorrem em tempo de escalas μ s a ms, os chamados estados de vida longa, mas por limitações de sensibilidade é praticamente “cega” aos processos cujos tempos de vida são inferiores a μ s; nesta técnica o feixe de

bombeio é um laser cw modulado por um *chopper* mecanicamente e o feixe de prova provém de uma lâmpada do tipo halógena, por exemplo.

O trabalho aqui discutido se emprega na construção, desenvolvimento e caracterização da técnica cw-PIA implementada junto ao grupo de pesquisa de Polímeros Prof. Bernhard Gross pertencente ao Instituto de Física da USP de São Carlos com estudos preliminares em filmes a base PCs. Como dito anteriormente, além de ser um método sensível no estudo dos processos e espécies de vida longa em semicondutores orgânicos, como por exemplo a recombinação de cargas em células solares ou a geração de éxcitons tripletos em OLEDs, é um poderoso método de análise junto as pesquisas realizadas no grupo, uma vez que a maior parte de seus estudos estão voltado ao desenvolvimento de materiais e de técnicas associados a dispositivos optoeletrônicos orgânicos.

Esta dissertação está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2 fazemos uma breve discussão sobre os processos fotofísicos mencionados com ênfase a filmes a base de PCs. No capítulo 3 discutimos com detalhes a abordagem teórica e experimental da técnica cw-PIA, já no capítulo 4 descrevemos a montagem e caracterização da mesma, além de caracterizar os filmes usados. No capítulo 5 mostramos resultados encontrados e encerramos com conclusões e perspectivas do projeto no capítulo 6.

2 Fotofísica de Polímeros Semicondutores

2.1 Polímeros Conjugados (PCs)

Polímeros são macromoléculas orgânicas formadas por unidade menores e repetidas denominadas monômeros. Estes materiais apresentam propriedades mecânicas, alta resistividade e baixo custo de fabricação e são de grande interesse científico e tecnológico, pois tanto suas formas naturais e sintéticas são aplicadas ao uso cotidiano em geral (CALLISTER, 1991). Contudo, desde a descoberta em 1976 por Alan J. Heeger, Alan G. MacDiammid, H. Shirakawa e seus colaboradores das propriedades condutoras do poliacetileno (CHIANG et al., 1977), o interesse pelas propriedades óticas e eletrônicas desses materiais motivou a crescente gama de pesquisas realizadas para o desenvolvimento e melhora desses materiais e suas aplicações.

Estes polímeros apresentam em suas cadeias ligações duplas e simples alternadas, de maneira tal que lhes é conferido um comportamento típico de material semicondutor inorgânico devido a deslocalização das funções de onda eletrônicas ao longo da cadeia polimérica, e uma fraca deslocalização entre cadeias vizinhas (BRÜTTING, 2005). Em geral essas ligações são formadas por orbitais do tipo sp^2 , resultando em três orbitais híbridos sp^2 por átomo de carbono e um orbital livre comumente denotado por p_z (VALENTE, 2012). As ligações constituída pelo orbital sp^2 são conhecidas na literatura como ligações σ , já as ligações constituídas pelos orbitais p_z são conhecidas como ligações π . Na Figura 3 (a) é possível ver as ligações do tipo σ para o benzeno, que são ligações cujos orbitais ligantes estão confinados ao espaço entre dois átomos adjacentes; já em (b) podemos ver as ligações do tipo π , mais fracas e mais deslocalizadas.

Figura 3: Ligações do tipo σ e π para o benzeno. Adaptado de (Coutinho, 2011).

Como os polímeros conjugados têm configuração planar de conformação, os orbitais p_z se encontram perpendiculares ao plano que contém os orbitais hibridizados sp^2 , de maneira tal que sua disposição fornece nuvens eletrônicas acima e abaixo da molécula onde os orbitais p_z adjacentes se sobrepõem. Essa sobreposição resulta num orbital molecular compartilhado em que os elétrons estão espacialmente deslocalizados, ou seja, não pertencem a nenhum átomo específico de carbono podendo estar estendido sobre toda a molécula ou apenas em parte dela. Esse orbital é referido muitas vezes como sistemas- π e está representado na Figura 4 (a) para o caso do poliacetileno.

É importante ressaltar que é o sistema- π quem torna os polímeros conjugados materiais inovadores do ponto de vista optoeletrônico (ARAÚJO, 2014), pois a superposição dos orbitais p_z no sistema- π dá origem a duas regiões energéticas distintas (bandas de energia), uma banda de orbital ligante (banda π) e uma banda de orbital não ligante (banda π^*). O topo da banda π é chamado de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) - mais alto orbital molecular ocupado e o fundo da banda π^* é denominado LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) - mais baixo orbital molecular não ocupado. A diferença de energia entre HOMO e LUMO é uma lacuna chamada de *Gap* de Energia (*Bandgap*) e corresponde à menor energia de transição opticamente ativa no sistema, Figura 4(b) (na aproximação de elétrons independentes).

Figura 4: a) Polímero conjugado com superposição dos orbitais p_z fora do plano molecular. b) Orbitais do sistema- π HOMO e LUMO, com dois elétrons de spin opostos ocupando o orbital mais energético (HOMO). Adaptado de (MIKHNENKO, 2012).

2.2 Alguns estados e espécies excitados em PCs

Como dito anteriormente a fotofísica dos PCs é determinada principalmente pelos elétrons do sistema- π , mas a natureza desordenada destes materiais também induz grande distribuição das propriedades ópticas e das interações microscópicas (ARAÚJO, 2014). Quando um segmento polimérico absorve um fóton, por exemplo, um elétron da banda π (estado singlete S_0) é promovido para banda π^* (estado singlete S_n) deixando um buraco na banda π , em um processo de transição entre bandas π - π^* conhecido como excitação óptica.

Em PCs os estados eletrônicos podem gerar distorções locais na rede passando a interagir com os modos vibracionais da mesma e tornando energeticamente favorável sua localização. O processo gera um deslocamento dos níveis HOMO e LUMO, de maneira que o orbital HOMO é levantado e o LUMO é abaixado de uma certa quantidade de energia (BREDAS; STREET, 1985). Além disso, a injeção de carga no material (elétrons na banda π^* ou buracos na banda π) é acompanhada de distorção local e corresponde à formação de um radical iônico de spin $1/2$ conhecido como polaron. A fotoexcitação em si não é responsável pela criação dos polarons diretamente, mas sim de estados excitônicos que correspondem a um par de polarons com cargas opostas ligado pela atração Coulombiana e acompanhado de uma distorção local da rede (KOBAYASHI et al., 2011a). Dois

polarons de mesmo sinal podem também se juntar, superar a repulsão coulombiana entre si e formar um estado fracamente ligado conhecido como bipolaron, que é mediado pela maior distorção local da rede na presença dos dois polarons.

Após a excitação do sistema forma-se um par elétron-buraco, conhecido por éxciton, que, ligados por atração coulombiana, passam a interagir fortemente. Dependendo da orientação relativa do spin do elétron e do buraco, o éxciton pode apresentar-se em dois estados distintos, singlete ou tripleto. No caso em que a excitação é por absorção de luz gera-se um estado singlete, mas é possível por excitações elétricas (recombinação de cargas livres) gerar um estado singlete ou estado tripleto a depender do spin resultante do éxciton formado neste caso (KÖHLER; BÄSSLER, 2009).

Assim, dos possíveis estados excitados em PCs existem três que desempenham papel predominante na fotofísica, a saber os estados de éxciton singlete (S), dubleto ou carga (D) e éxciton tripleto (T). Cada uma dessas excitações pode ser levada a níveis de energia superiores: S_n, T_n, D_n , para os estados superiores de éxciton singlete, de éxciton tripleto e carga, respectivamente, de acordo com as regras de seleção. Cada transição possível tem sua assinatura espectral bem definida, ou seja, cada transição envolve a absorção de radiação eletromagnética e/ou a emissão (radiativa ou não) em frequências bem determinadas. Algumas das informações relevantes sobre estes estados excitados, como spin, tempo de vida e assinatura espectral, estão descritos na Tabela 1.

Nome	Singlete S_1	Dublete D_0 (Carga)	Triplete T_1
Carga	0	$\pm e$	0
Spin	0	1/2	1
Tempo de vida	(0.01-10)ns	10ps -10ms	100ns -10ms
Assinatura espectral

Tabela 1: Algumas das informações relevantes como carga, spin, tempo de vida e assinatura espectral dos estados gerados em PCs. Adaptada de (LANZANI, 2012a).

Os processos de absorção óptica estão relacionados à transição $S_0 \rightarrow S_n$. No decaimento desses estados excitados, segundo a regra de Kasha (LANZANI, 2012a) espera-se emissão de fóton apenas das transições $S_1 \rightarrow S_0$, pois em geral o decaimento $S_n \rightarrow S_1$ é não radiativo e muito mais rápido que a transição $S_1 \rightarrow S_0$. Nas transições $S_1 \rightarrow S_0$ o decaimento de forma radiativa é chamado de fluorescência, mas é possível que o sistema também relaxe de maneira não radiativa envolvendo estados vibracionais na faixa temporal de 10^{-12} a 10^{-9} s.

A Figura 5 representa um diagrama conhecido como diagrama de Jablonski com as possíveis transições eletrônicas em sistemas moleculares, inclusive PCs.

Figura 5: Diagrama de Jablonski das transições eletrônicas em semicondutores orgânicos. São descritos verticalmente as energias dos estados singletos (S_0 e S_1) e tripleto (T_0 e T_n). As flechas representam (1) Absorção, (2) fluorescência, (3 e 5) transições não radiativas, (4) cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*), (6) fosforescência e (7) absorção fotoinduzida. Adaptado de (MIKHENKO, 2012).

Outros processos podem competir com a relaxação não radiativa dos estados de singletos ($S_n \rightarrow S_0$) ou com a fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$), como o processo de cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*, flecha 4 na Figura 5), que pode levar o estado singlete a um estado tripleto de menor energia (por interação spin-órbita). Ainda existe a possibilidade de o sistema, tanto num estado de singlete de ordem superior quanto num estado de tripleto, ser levado a um dos estados de carga, por dissociação dos éxcitons; este processo não está representado aqui. As transições eletrônicas ocorridas do estado tripleto fundamental para tripleto superiores ($T_1 \rightarrow T_n$) e do estado de carga fundamental para estados excitados ($D_0 \rightarrow D_n$) são chamadas de absorção fotoinduzida e são os processos de interesse neste trabalho por apresentarem tempo de relaxação muito longo.

Uma vez no estado tripleto o sistema pode relaxar para o estado fundamental vibracionalmente (processo chamado de conversão interna) ou decair radiativamente em tempos muito longos (μs a ms). Esse último processo é conhecido como fosforescência e, juntamente com a fluorescência, compreendem os processos de fotoluminescência em PCS.

Os processos eletrônicos associados a espécies excitadas em PCS englobam ampla faixa temporal, com tempos de vida de fs a ms. Na Figura 6 tem-se representado o espectro idealizado de

um polímero conjugado típico. Os estados de Dubletos são correspondentes aos estados polarônicos, as cargas ditas anteriormente, que podem (ou não) ter ampla mobilidade no polímero e contribuir para a condução de corrente elétrica no material. Já a formação dos éxcitons de triplete requer o cruzamento entre sistemas que em PCs ocorre usualmente na escala de tempo de ns, e seu decaimento em ms.

Quando o mais baixo estado excitado está opticamente acoplado com o estado fundamental (transição radiativa permitida) é possível observar emissão estimulada (ES). A região espectral abaixo do *bandgap* é usualmente caracterizada pela absorção fotoinduzida (PA- *Photoinduced absorption*) e é importante ressaltar que em muitos polímeros existem duas bandas de PA perfeitamente distintas: uma fraca banda na região do visível médio (PA_{cs}- absorção fotoinduzida dos estados de carga - polarons) e uma forte banda na região do infravermelho próximo (PA_{exc}- absorção fotoinduzida dos éxcitons singlete). A PA_{exc} apresenta mesma dinâmica da ES, sendo muito comum atribuí-la ao mais baixo estado de éxcitons singlete. ES, por sua vez, se assemelha ao espectro da fotoluminescência. A dinâmica associada a PA_{cs} está ligada a estados de polarons, com tempos de vida relativamente longos, que vão desde ps a ms, devido a uma variedade de mecanismos envolvidos (CABANILLAS-GONZALEZ; GRANCINI; LANZANI, 2011).

Figura 6: Espectro idealizado de um polímero comum mostrando a variação da absorção devido à presença de espécies excitadas. Cada variação tem sua ocorrência numa parte diferente do espectro indicando a presença dessas espécies. Adaptado de (CLARK; LANZANI, 2010).

Em PCs os éxcitons formados também podem difundir-se para sítios vizinhos ao longo da cadeia polimérica e eventualmente é possível que um par elétron-buraco consiga vencer a atração coulombiana entre si e ionizar-se em duas cargas livres. Em polímeros desordenados este processo não é tão simples e sua análise completa requer que equações de taxa descrevam a formação e o decaimento de todos os estados excitados envolvidos no processo de dissociação. Isso inclui não somente a emissão de singletos, mas tem com fundamental papel a produção e recombinação de polarons.

Os processos de decaimento de excitações podem ocorrer por basicamente dois mecanismos diferentes: a cinética de decaimento monomolecular e a cinética de recombinação biomolecular. Processos monomoleculares ocorrem com a mesma taxa e probabilidade, independentemente da

intensidade de iluminação, enquanto que os processos bimoleculares ocorrerem mais rapidamente para maiores densidades de estados, o quais crescem com a iluminação mais intensa, de modo que a recombinação bimolecular passa a depender de maneira não linear da intensidade da iluminação no sistema. A recombinação de polarons é um exemplo de processo bimolecular, pois depende simultaneamente da densidade de polarons positivos e negativos na amostra.

3 Absorção Fotoinduzida

3.1 Absorção fotoinduzida de onda contínua (cw-PIA)

Oferecer a um sistema físico pequenas perturbações de modo controlado e reprodutível ainda é a maneira mais eficiente de investigação em ciências. A cw-PIA é uma técnica espectroscópica perturbativa que leva o sistema a um estado quase-estacionário de excitação e que tem como objetivo principal medir o espectro de absorção das excitações remanescentes na amostra muito tempo após a fotoexcitação, que vão desde μs a ms (KOBAYASHI et al., 2011b).

No sistema, a amostra é iluminada pela sobreposição de dois feixes comumente chamados de bombeio e prova (*pump-probe*). O bombeio é um laser *cw* mecanicamente modulado por um *chopper*, enquanto o feixe de prova de luz branca provém de uma lâmpada.

Existem duas situações distintas descritas pelos estados da amostra: uma vez modulado, o feixe laser ora a ilumina, ora não. Quando iluminada, o bombeio, ressonante aos seus estados, excita-a, levando o sistema a um estado de equilíbrio metaestável; já na fase escura o sistema relaxa retornando ao equilíbrio inicial (estado fundamental).

Em transições eletrônicas, os estados quase-estacionários ou em equilíbrio metaestável geralmente (em longos tempos de excitação) estão associados a relaxações por transições proibidas pela regra de seleção, o que significa que uma vez no nível metaestável a molécula excitada encontra-se num orbital a partir do qual a transição para o nível fundamental ou demais níveis de menor energia está inibida pelas transições inerentes ao sistema, fazendo com que a transição tenha um tempo de vida consideravelmente mais longo do que aquele associado ao demais estados excitados não metaestáveis. Processos com tempo de vida longos estão frequentemente associados em dispositivos, matrizes ou filmes a base de materiais semicondutores orgânicos à formação de estados tripleto ou à presença de cargas (polarons). O esquema da Figura 7 apresenta uma ideia

simplificada da técnica cw-PIA, mostrando a superposição dos feixes de bombeio e prova na amostra.

Figura 7: Ideia simplificada da técnica CW-PIA mostrando a superposição (overlap) na amostra entre o feixe de bombeio (laser) e o feixe de prova (lâmpada). Adaptada de (CABANILLAS-GONZALEZ; GRANCINI; LANZANI, 2011).

A lâmpada, na técnica, tem a função de sondar as variações sofridas no espectro de absorção da amostra devido às espécies excitadas da amostra pelo laser. Isto é feito essencialmente medindo-se a diferença na transmissão (ΔT) da amostra através de um amplificador síncrono (*lock-in amplifier*). A diferença na transmissão entre a fase de iluminação e a fase escura, ou seja, quando a amostra é iluminada pelo bombeio e a fonte de luz branca (T^*) e quando a amostra não é iluminada pelo bombeio, mas somente pela lâmpada (T), é dada por:

$$\Delta T = T^* - T \quad (3.1)$$

A relação entre o coeficiente de absorção induzida e a diferença na transmissão se conecta de acordo com a relação de Lambert-Beer, em que podemos escrever T^* como,

$$T^* = T e^{-L\Delta\alpha} \quad (3.2)$$

Define-se a transmissão diferencial na amostra $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)$ como,

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T^* - T}{T} = \frac{T^*}{T} - 1 = e^{-L\Delta\alpha} - 1 \quad (3.3)$$

onde $\Delta\alpha$ é a variação do coeficiente de absorção da amostra induzida pelo bombeio e L é a espessura da amostra. Assim,

$$L\Delta\alpha = -\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \quad (3.4)$$

Para pequenos sinais, no limite em que $\Delta T \ll T$ é válida a aproximação,

$$L\Delta\alpha \cong -\frac{\Delta T}{T} \quad (3.4)$$

O coeficiente de absorção $\Delta\alpha$ está relacionado à densidade quase estacionária de excitações $N(\omega_M)$ e a secção de choque σ para as transições consideradas pela equação

$$\Delta\alpha = \sum_j \sigma_j(\lambda) N_j(\omega_M) \quad (3.5)$$

Ainda em cw-PIA é possível distinguir duas espécies de sinais, a absorção fotoinduzida (PA) quando ($\Delta\alpha > 0$), que está associada à transição dos estados metaestáveis para outros estados mais excitados, e transparência fotoinduzida (*photobleaching* – PB) quando ($\Delta\alpha < 0$), que está associada à redução na absorção de luz devido à depleção da população do estado fundamental como consequência da excitação da cadeia polimérica.

A modulação no bombeio é do tipo onda quadrada e tem frequência (ω_M) tipicamente da ordem de 10Hz a 10kHz. Pode-se analisar o acúmulo de uma população N de estados com tempo de vida τ a uma dada frequência de modulação associada a um período de modulação T_M definido por $\omega_M = \frac{2\pi}{T_M}$. Se $\tau \ll T_M$ a população alcançará o máximo do sinal, o que corresponde o sistema chegar

ao estado estacionário, independente da frequência de modulação. Por outro lado, se $\tau \gg T_M$, então a população fotoinduzida alcançará somente uma fração do valor máximo e tenderá a zero para frequências cada vez mais altas, ou seja, à medida que T_M diminui, Figura 8.

Figura 8: (a) Modulação realizada pelo chopper na excitação no experimento de CW-PIA. (b) Cinética do sinal $(\Delta T/T)$ - proporcional à população de estados excitados $N(t)$ - para um tempo de vida dos estados excitados menor do que o período de modulação. (c) Cinética do sinal para o tempo de vida dos estados maior do que o período de modulação. Adaptada de (LANZANI, 2012b).

Dentre alguns dos processos de vida longa em PCs estão processos que apresentam a recombinação de polarons ou relaxação de éxcitons tripletos, como discutidos no capítulo 2. A dinâmica destes processos pode ser descrita pela equação diferencial abaixo:

$$\frac{dN}{dt} = G(t) - U(N) \quad (3.4)$$

Onde,

$$G(t) = g(1 + e^{i\omega_M t})/2 \quad (3.5)$$

$G(t)$ é o primeiro harmônico do termo de geração (devido ao bombeio), cuja parte real oscila entre 0 e 1 (escuro e claro), vezes g , que especifica a taxa média de geração do estados excitados por unidade de volume, que é dado por

$$g = \eta \frac{(1 - R) \cdot (I_0 - I_T)}{L h\nu} \quad (3.6)$$

Aqui, η é a eficiência quântica de geração, $h\nu$ é a energia do fóton do laser, R é a refletividade da amostra e L sua espessura, I_0 a intensidade incidente do laser e I_T a intensidade transmitida do laser incidente.

Podemos, ainda, dividir a equação em dois mecanismos distintos quanto ao seu tipo de recombinação: se o mecanismo for recombinação monomolecular (RM), $U(N) = \frac{N}{\tau}$; se o mecanismo for recombinação bimolecular (RB), $U(N) = bN^2$. Aqui τ^{-1} é a taxa característica de RM e $\tau_{RB}^{-1} = \sqrt{gb}$ é a taxa de RB, que exhibe a dependência na intensidade de iluminação.

Resolvendo a equação, para o caso de RM, por exemplo, encontramos como solução a expressão, em que K é apenas uma constante:

$$N(t) = \frac{g\tau}{2} + N_\omega(t) + Ke^{-t/\tau} \quad (3.7)$$

Onde,

$$N_\omega(t) = \frac{g\tau}{2} \frac{e^{i\omega_M t}}{(1 + i\omega_M \tau)} = \frac{g\tau}{2} \frac{e^{i(\omega_M t - \phi)}}{\sqrt{1 + (\omega_M \tau)^2}} \quad (3.8)$$

Na expressão 3.5 a fase do sinal em relação à modulação depende também da frequência de modulação. O sinal do *lock-in* é a amplitude da oscilação da transmissão diferencial na frequência de modulação, proporcional à amplitude de N_ω , e terá uma componente real, em fase, e uma componente imaginária, fora de fase (quadratura). Para resolvermos o tempo de vida dos estados

basta tomar a transformada de Fourier para o sinal em fase e para o sinal de quadratura, uma vez que a fase do sinal é proporcional ao tempo de vida dos estados.

A fim de exemplificar isto podemos utilizar o simples caso em que tenhamos uma RM e que a expressão (3.5) é dada por $G(t) = g(1 + \cos(\omega_M t))/2$. Para determinar o tempo de vida dos estados basta calcular para o sinal em fase $n_I(t)$ e o sinal de quadratura $n_Q(t)$ nas expressões abaixo.

$$n_I(t) = \frac{1}{2\pi} \int n(\omega_M) \cos(\omega_M t) d\omega_M$$

$$n_Q(t) = \frac{1}{2\pi} \int n(\omega_M) \sin(\omega_M t) d\omega_M$$

Com

$$n(\omega_M) = \frac{g\tau/2}{1+i\omega\tau}$$

Em PCs um estado com tempo de vida longo terá uma componente predominantemente de quadratura e assim o tempo de vida das espécies excitadas poderá ser estudado pela mudança de ω_M (LANZANI, 2012b).

Figura 9: Gráfico das partes em fase (—) e quadratura (---) para expressão $N_{\omega}(t)$, proporcional ao sinal num experimento de cw-PIA, em função da frequência de modulação.

O gráfico das partes em fase e quadratura para expressão $N_{\omega}(t)$ (equação 3.8) está representado acima. O “joelho” no traço real e o pico na quadratura aproximadamente indicam quando $\omega_M \tau = 1$, ou seja, nessas condições podemos determinar o tempo de vida dos estados simplesmente olhando para a frequência do pico do sinal da quadratura, independente do mecanismo de recombinação ocorrido (KOBAYASHI et al., 2011b).

3.2 Breve discussão da aplicação de cw-PIA em filmes e dispositivos à base de PCs

Um exemplo de aplicação da técnica cw-PIA está no estudo dos portadores de carga em células solares orgânicas (OPVs), cuja camada ativa é composta de uma mistura de um polímero fotoativo com um material altamente eletronegativo (CLARKE; DURRANT, 2010). Atualmente a mistura mais bem sucedida é a composição 1:1 (em massa) do polímero rr-P3HT (poli(3-hexiltiofeno) regiorregular) como doador, e do PCBM (fenil- C_{61} -ácido metil-éster-butírico), como aceitador. A estrutura molecular de ambos é mostrada na Figura 10.

Figura 10: Estrutura química do rr-P3HT (à esquerda) e do PCBM (à direita).

Em estudos de cw-PIA em filmes de rr-P3HT e em filmes finos de blendas de P3HT/PCBM desenvolvidos por (KOBAYASHI et al., 2011a) é possível identificar bandas de PA. Nos filmes contendo apenas P3HT foram identificadas duas bandas distintas de PA. Na Figura 11 é possível vê-las, a primeira banda é devido à formação de éxcitons singletos intercadeias - também chamados de éxcimers - (PA_{exc}) em ($\sim 1180\text{ nm}$) e outra banda (PA_{cs}) formada por polarons em ($\sim 1000\text{ nm}$). Em ($\sim 690\text{ nm}$) existe outra banda do tipo PA_{cs} formada por polarons, a única diferença é que aqui eles se apresentam deslocalizados em várias cadeias das regiões cristalinas do filme de P3HT.

Figura 11: Espectro de cw-Pia para (a) filme com P3HT e (b) blenda de filme fino de P3HT/PCBM medidos a 6,5K com feixe de bombeio de intensidade de 680mW/cm^2 . Ambos os filmes foram preparados com a técnica spin-coating usando diclorobenzeno como solvente. Extraída e adaptado de (KOBAYASHI et al., 2011a).

Quando comparadas às blendas de filmes finos de P3HT/PCBM o pico de PAexc é completamente suprido, pois sabe-se que os éxcitons não permanecem no P3HT, mas sim são eficientemente dissociados na interface com o PCBM. Esse processo é chamado de transferência de carga e está descrito mais abaixo. Assim uma nova e ampla banda de PAcS devido à presença polarons aparece entre aproximadamente 680 nm e 1000 nm (YANG et al., 2014). A melhora no sinal cw-PIA no filme de P3HT/PCBM indica que o estado de carga é mais estável na blenda com PCBM do que no P3HT puro, pois é possível ver pelas escalas no gráfico que a amplitude do sinal de cw-PIA é aumentada com a adição do PCBM.

O processo denominado transferência de carga (CT) nas células solares de rr-P3HT/PCBM acontece formando um estado em que a carga positiva (polaron positivo) permanece na fase

polimérica e a carga negativa (polaron negativo) move-se para a fase do PCBM. A Figura 12 apresenta um esquema dos processos fotofísicos associados a blenda PCs/Fulereo (*Bulk-Heterojunction* - BHJ) em dispositivos OPVs, incluindo o processo de transferência e separação de carga. As cargas (polarons) podem tanto permanecer dissociadas ou recombinar-se. Em células solares (OPVs), para uma maior corrente fotovoltaica os portadores devem dissociar-se e, após a dissociação, serem transportados e coletados por eletrodos, com mínima taxa de recombinação. A geração e recombinação de cargas, neste contexto, podem e são estudados pela técnica cw-PIA, pois grande parte dos processos ocorre no intervalo de tempo de acessibilidade da mesma (μs - ms), como mostrados nos estudos de filmes anteriormente citados (KOBAYASHI et al., 2011a). Portanto, a técnica de cw-PIA pode monitorar a densidade de polarons na camada ativa do dispositivo, e correlacioná-la com a fotocorrente produzida. Assim, é possível comparar a eficiência de geração de cargas em diferentes arquiteturas de dispositivos ou materiais utilizados. Pode-se ainda analisar se a maior parte dos polarons gerados é extraída do dispositivo, ou se essas cargas ficam armadilhadas em defeitos no material, sem contribuir para a fotocorrente e diminuindo a eficiência do dispositivo.

Figura 12: Processos fotofísicos gerados em uma interface doador/aceitador em OPVs. Adaptado de (DYSON et al., 2012).

4 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos e caracterizados os filmes e materiais usados, bem como, descritos a construção, o desenvolvimento e a caracterização de um aparato para espectroscopia cw-PIA.

4.1 Caracterização dos filmes utilizados

Com intuito de testar nossa montagem experimental foram feitos filmes de solução de P3HT regiorregular (rr-P3HT) na concentração de 20 mg dissolvido em 1 mL de diclorobenzeno utilizando a técnica *spin-coating* à rotação de 1000 rpm. Para os filmes de P3TH/ PCBM utilizamos a tinta da marca Aldrin (*Plexcore PV, Photoactive link*) na concentração 1:1 e por *spin-coating* à rotação de 1000 rpm fizemos os filmes. Em ambos os filmes, o substrato usado foi vidro BK7 e a estrutura molecular do rr-P3HT e do PCBM é mostrada na Figura 10.

A técnica de *spin-coating* utilizada consiste na deposição da solução usada para o filme no substrato e em seguida a rotação da mesma em um *spinner*. A Figura 13 mostra as etapas deste processo. Na etapa 1 há a deposição da solução no substrato, em seguida na etapa 2 sob a ação das forças de rotação à solução inicia-se o processo de evaporação do solvente, que se dá por completo durante a etapa 3 de modo a obtermos o filme totalmente formado na etapa 4.

Figura 13: Figura ilustrando o processo de preparação de filmes através da técnica de spin-coating. As etapas 1, 2, 3 e 4 representam a deposição da solução no substrato, a eliminação do solvente pela rotação até a formação completa do filme, respectivamente. Adaptado de (ARAÚJO, 2014).

Uma vez que testamos nossa montagem da técnica cw-PIA com os filmes de solução de P3TH e P3TH/PCBM usando a técnica *spin-coating* mencionados anteriormente e pudemos averiguar o acordo de nossos resultados com a literatura (KOBAYASHI et al., 2011a), decidimos iniciar a pesquisa de filmes de P3KHT/PAH (poly[3- (sodium-6 hexanoate) thiophene-2, 5-diyl]) / hidrocloreto de poli(alilamina)), de P6N/PSS (P6N / poli(estirenosulfonado)) e de P3KHT/P6N utilizando a técnica de automontagem camada-a-camada (*Layer-by-Layer assembly – LbL*). Espera-se comparar os filmes de P3KHT/P6N fabricados por *LbL* aos filmes de P3HT/PCBM produzidos por *spin-coating*, quanto à eficiência de geração de carga, tempo de vida de estados gerados e desenvolvimento de células solares.

A técnica *LbL* é amplamente empregada no estudo de membranas biológicas e sistemas de transição de fase de duas dimensões (HEURISON DE SOUSA E SILVA, 2010), mas existe ainda, algum tipo de aplicação quanto à construção de dispositivos optoeletrônicos. Geralmente, a técnica não costuma ser empregada na construção de filmes para o estudo de células solares, por exemplo, e é neste aspecto em particular que focamos nossos estudos com os filmes *LbL*. Os estudos realizados neste trabalho são preliminares no interesse para o desenvolvimento de uma nova arquitetura para células solares desenvolvida e estudada pelo grupo de polímeros Bernhard Gross,

além do fato de que a molécula P6N foi sintetizada pelo grupo, especialmente para viabilizar a fabricação de filmes *LbL* do tipo doador-aceitador com o P3KHT.

O P6N é um derivado do perileno diimida, sintetizado a partir da condensação do anidrido perileno com 1,6diaminohexano. O composto N,N'-bis(6-aminohexil)-3,4,9,10-perilenediimide tem seu nome dado como P6N por ser, então, um perileno diimida (P) com cadeias laterais contendo seis carbonos (6) e um grupo amino na ponta (N). A Figura 14 apresenta as fórmulas estruturais dos compostos usados para a produção dos filmes *LbL*.

Figura 14: Fórmula estrutural dos compostos PAH, PSS, P3KHT e P6N usados nos filmes preparados pela técnica *LbL*. Foram preparados filmes envolvendo P3KHT/PAH, P6N/PSS e P3KHT/P6N.

A técnica *LbL* utiliza-se de polieletrólito para a formação e crescimento dos filmes, que é um polímero cujo monômeros são sais de grupos iônicos e não metálicos, que em solução se tornam parcialmente ionizados. A técnica permite a formação de um conjunto de multicamadas ordenadas, adsorvidas uma a uma pela atração eletrostática das cargas opostas entre as camadas alternadas de polieletrólitos catiônicos e aniônicos.

Neste processo de automontagem, um substrato sólido com uma superfície carregada negativamente, por exemplo, é mergulhado em uma solução com polieletrólitos catiônicos, de modo que, a camada de policação é adsorvida, supercompensando a carga negativa do substrato e

alterando o sinal da carga líquida do filme. Em seguida o substrato é lavado em solução de enxágue a fim de que se remova o excesso de material adsorvido e que se garanta a permanência da camada fortemente adsorvida. Como etapa seguinte, o substrato é novamente mergulhado em solução, agora, contendo poliânions com nova supercompensação de carga, restaurando assim o sinal original (negativo) da carga líquida no substrato. Este processo forma uma bicamada e repetindo-o é possível formar filmes com espessuras controladas.

Figura 15: Processo de automontagem dos filmes LbL. Em a) tem-se a adsorção da primeira camada de polieletrólito (polycations) compensando a carga da superfície do substrato, e em seguida é feito o enxágue. Em b) há a adsorção da segunda camada em que o substrato é mergulhado em solução de poliânions mais enxágue, formando uma bicamada. Adaptada de (HEURISON DE SOUSA E SILVA, 2010).

Nos filmes utilizados, a limpeza do substrato de vidro BK7 foi realizada em solução de (1:1) de HCl/MeOH por 30 min e, em seguida, lavadas em água mili-Q em abundância e secas em jato de ar. Primeiramente sobre o vidro foi feito uma espécie de ‘colchão’ para todos os filmes em que se deposita PAH, depois enxagua, em seguida se deposita uma segunda camada, de PSS e enxagua-se novamente; isto forma uma bicamada e para o colchão são feitas um total de cinco. Além disso, para cada par de compostos e em cada filme foram feitas 50 bicamadas, deixadas por 4 minutos em

solução de adsorção, e em enxágue por 1 minuto. As soluções de enxágue utilizadas foram elaboradas com mesmo pH das soluções de adsorção que as precedem.

Para os filmes de P3KHT/PAH, a sequência de deposição é: PAH, enxágue, P3KHT e enxágue. Para os filmes de P6N/PSS: PSS, enxágue, P6N e enxágue. Já para os filmes de P3KHT/P6N espera-se para construção da célula solar que os filmes sejam feitos na sequência de deposição: P6N, enxágue, P3KHT, enxágue, PAH, enxágue, PSS, enxágue, PAH, enxágue, PSS e enxágue, por hora, testamos como medida preliminar a sequência: P6N, enxágue, P3KHT, enxágue.

Na figura 16 abaixo, temos uma fotografia dos filmes prontos e suas identificações.

Figura 16: Fotografia dos filmes preparados. Os filmes de P3HT e P3HT/PCBM foram preparados utilizando-se a técnica de spin-coating, já os filmes P3KHT/PAH, P6N/PSS e P3KHT/P6N foram preparados através da técnica LbL.

Também foram realizadas medidas de espessura dos filmes utilizando um perfilômetro mecânico, e os dados são mostrados na tabela 2.

Filmes	Espessura (nm)
P3HT	180
P3HT/PCBM	250
P3KHT/PAH	70
P6N/PSS	70
P3KHT/P6N	130

Tabela 2: Medida da espessura dos filmes utilizados realizadas através de um perfilômetro mecânico.

A fim de caracterizarmos os filmes usados foram realizadas medidas do espectro de absorção mostradas na Figura 17. É possível visualizar uma banda comum aos filmes em 520 nm.

Figura 17: Absorção dos filmes utilizados. É possível visualizar uma banda comum aos filmes em 520 nm. Em nossa montagem, o laser usado para excitação dos filmes emite em 405 nm, pois não dispúnhamos de outra opção para excitá-las na banda comum.

A Figura 18 apresenta os espectros de fotoluminescência dos filmes, medidos com um fluorímetro, com excitação em 520 nm, que, como vista anteriormente, é a melhor faixa de absorção de todos os filmes. É possível notar que o espectro apresenta certa saturação devido à luz de excitação utilizada no experimento, que mesmo com filtros e com a menor abertura ainda assim era muito intensa. Há uma pequena fotoluminescência nos filmes de P3HT e na blenda P3HT/PCBM, mas para os filmes *LbL* contendo P6N e/ou P3KHT, é difícil discriminar qualquer fotoluminescência nessas medidas.

Figura 18: Espectro da fotoluminescência para os filmes usados.

4.2 Montagem experimental

A técnica (cw-PIA) foi implementada junto ao Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross pertencente ao Instituto de Física da USP de São Carlos. Como já mencionado esta técnica muitas vezes é referida na literatura como técnica *pump-probe* (bombeio-e-prova), pois fundamentalmente

são usados dois feixes ópticos distintos com esse intuito. O primeiro feixe, referido como bombeio, tem papel na excitação dos estados eletrônicos das amostras usadas: trata-se de um laser cw de 405 nm da marca *LaserLine* com diâmetro horizontal (DH) de feixe na amostra de 2,9 mm e 4,0 mm de diâmetro vertical (DV); já para a prova, utilizamos uma luz branca proveniente de uma lâmpada incandescente halógena de 21V e 150W de potência da marca *Philips* acoplada a um controlador de intensidade da *Fiber-Lite Higher Intensity Illuminator*, com os seguintes diâmetros na amostra: DH de 3,6 mm e DV de 2,2 mm para o visível e DH de 3,2 mm e DV de 3,3 mm para o infravermelho. Esse feixe tem o papel de sondar as alterações no espectro de absorção da amostra devido ao bombeio óptico. Na Figura 19 em a) é apresentada uma tabela das características dos feixes envolvidos (laser e lâmpada) com suas potências e seus diâmetros na amostra; em b) é apresentado um esquema representando o diâmetros dos feixes na amostra.

a)

		Diâmetro vertical do feixe (DV) (mm)	Diâmetro horizontal do feixe (DH) (mm)
Laser CW 405 nm 80,3mW		4,0	2,9
Lâmpada incandescente halógena de 21V 4,25mW	Lâmpada VIS	2,2	3,6
	Lâmpada IR	3,2	3,3

b)

Figura 19: a) Figura apresentando descrição dos feixe pump-probe na amostra. b) Representação dos diâmetros dos feixes laser e lâmpada na amostra.

Para a varredura espectral do feixe de prova utilizamos dois monocromadores, um da *Optometrics LLC*-modelo *DCM1-05G* para a região do visível e outro também da *Optometrics LLC*, modelo *DCM1-03* para região do infravermelho. Na aquisição do sinal utilizamos dois detectores, um fotodiodo de silício para a região espectral do visível (sensível entre 300-1100 nm) e outro de InGaAs para região do infravermelho (faixa espectral 700-1700 nm), além de um amplificador *Lock-In* da *Stanford Research System*, modelo *SR810DSP* e uma placa de aquisição da *National Instruments* modelo *PCI6221* para a interface experimento-computador. Uma foto da montagem experimental está representada na Figura 20, abaixo.

Figura 20: Montagem óptica para cw-PIA realizada neste projeto, aqui MC representa o monocromador e PD representa o fotodiodo.

E um esquema da montagem está representado na Figura 21 onde estão representados o laser cw e a lâmpada discutidos acima. Apresentamos o esquema com apenas um dos fotodiodos (PD) usados.

Figura 21: Esquema da montagem óptica para cw-PIA realizada neste projeto, aqui MC representa o monocromador e PD representa o fotodiodo.

Na Figura 21, na saída da lâmpada temos um conjunto com uma íris e um lente convergente com foco de 6 cm para diminuir a divergência do feixe de prova e levá-lo ao primeiro espelho de prata parabólico fora de eixo, com distância focal de 10 cm, para focalizar a luz branca na amostra ao mesmo tempo que redireciona o feixe a 90° da direção de incidência. Este espelho está diante de um outro espelho parabólico fora de eixo, semelhante ao primeiro, e na região de encontro dos focos colocamos a amostra. O segundo espelho parabólico tem um furo no centro onde é atravessado pelo feixe laser, assim o bombeio alcança a amostra no exato ponto espacial em que o feixe de prova está focalizado nela. À essa região refere-se como região de *overlap* e pode ser visualizada na região de intersecção entre os feixes de prova e de bombeio representados na Figura 19-b. O *overlap* é onde o sinal do experimento é gerado e, portanto, o melhor “casamento” entre os feixes *pump-probe*

proporciona melhor sinal de transmissão diferencial da amostra. Seguindo com a montagem, na saída do laser temos dois espelhos e entre eles um *chopper* (para detecção do sinal do Lock-in), os espelhos tem como função apenas levar o feixe laser até uma lente convergente de distância focal de 5 cm antes do segundo espelho parabólico com furo no centro. Esta lente foi colocada neste ponto, porque o diâmetro espacial do feixe de prova ainda é grande com relação ao do laser de bombeio, de maneira que, para melhorar o *overlap* entre os dois feixes, resolvemos expandir ligeiramente o feixe laser, deixando-o com as dimensões listadas no início da discussão. Após atravessar a lente, o bombeio incide na amostra e durante esta fase a luz branca está “provando”, ou seja, lendo as variações na absorção da amostra devido à mudança nos seus estados excitados que relaxam e tornam a excitar durante as fases claro-escuro provocadas pela modulação do *chopper*.

Após atravessar a amostra o feixe de prova é levado ao segundo espelho parabólico de prata, depois para uma lente convergente de foco de 5 cm focalizando-o na entrada do monocromador escolhido. Durante a montagem percebemos a necessidade do uso de um filtro para barrar a entrada do bombeio no monocromador devido à reflexão no sistema, e entre o segundo espelho parabólico de prata e a lente convergente colocamos uma íris seguida do filtro RG 455 (transmissão para comprimentos de onda maiores que 455 nm). Saindo do monocromador o feixe de prova encontra um espelho de Al à 45° e uma lente convergente ($f = 5\text{ cm}$) que o focaliza no detector.

Quando a região escolhida para coleta de dados era o visível o único filtro usado era o RG 455 antes da lente que focaliza a luz branca no monocromador, mas quando a região escolhida para coleta de dados era a região do infravermelho, além desse filtro utilizávamos dois outros filtros distintos colocados entre a fonte de luz branca e o primeiro espelho parabólico, o primeiro RG 610 na varredura de (880-1100) nm, e o segundo RG 1000 na varredura de (1100-1700) nm. Estes filtros foram trocados manualmente durante o experimento e usados com intuito de que apenas o infravermelho atingisse a amostra, evitando assim que a difração de segunda ordem da luz visível também atingisse o detector.

A ideia fundamental da montagem consiste em medir processos com tempo de vida longo em torno de milissegundos em dispositivos, matrizes ou filmes à base de materiais semicondutores orgânicos. Neste projeto utilizamos filmes à base de polímeros conjugados, já descritos anteriormente.

Como o amplificador *lock-in* lê sinais apenas modulados, para fazermos as aquisições escolhemos colocar o *chopper* modulado numa frequência da ordem de 1 KHz, ora no bombeio, ora no feixe de prova. Quando queremos analisar a transmissão total T pela amostra, o *chopper* é colocado diante da luz branca antes de atingir o monocromador com o bombeio bloqueado. Quando queremos analisar a variação da transmissão ΔT da amostra o *chopper* é colocado diante do laser com a lâmpada ligada. A função do monocromador é de selecionar o comprimento de onda a ser analisado e é preciso cuidado para que apenas a intensidade de uma das componentes espectrais da luz branca seja detectada após passagem pelo monocromador, de modo a haver apenas o sinal desejado. Varrendo esse comprimento de onda ao longo das componentes espectrais da lâmpada, pode-se determinar o espectro de absorção dos estados excitados da amostra. Em nosso experimento foi escolhido para a varredura espectral a faixa de (500-880) nm utilizando o monocromador da região visível e (880-1700) nm com o monocromador da região de infravermelho, e essas regiões escolhidas proporcionam a melhor performance do par monocromador-detector para cada faixa espectral.

É importante frisar que utilizamos esses pares para duas regiões espectrais distintas, porque não dispúnhamos de apenas um par que pudesse fazer tanto varredura quanto detecção em toda a faixa espectral desejada. Implementamos o sistema de maneira que efetuaríamos a troca apenas dos dois monocromadores (um pelo o outro) deixando os detectores sempre na mesa óptica e levando o feixe para qual desejássemos com a colocação ou remoção de um espelho de base removível (não representado na Figura 21) entre a lente e o detector.

Outro fato relevante para a montagem é que se a amostra tiver uma forte fotoluminescência é preciso subtrair este sinal do ΔT , principalmente na região do visível e isso foi feito em todos os nossos espectros de transmissão diferencial na região do visível.

Após montagem experimental foi necessária a criação de um programa computacional desenvolvido no software LabView7.0 (Figura 22 e 23) para que pudéssemos fazer controle e aquisição dos dados implementando a interface experimento-computador juntamente com a placa de aquisição da *National Instruments* PCI 6221 acoplada a um bloco de conectores blindados (BCN2110).

O programa LabView dispõe de duas interfaces gráficas, a primeira é o painel frontal representado na Figura 22 e a segunda é o diagrama de blocos representado na Figura 23. O programa utilizado no experimento foi criado, de modo que, qualquer usuário pudesse executar o programa variando os parâmetros necessários através de caixas de controle no painel frontal sem haver a necessidade de modificação da lógica no diagrama de blocos. Assim no painel frontal, o *Controle do Programa* executa a varredura de comprimento de onda com intervalo entre comprimentos desejados pelo usuário, enquanto o *Controle dos Dispositivos* diz dos tempos envolvidos e possíveis médias a serem efetuadas sobre o sinal adquirido.

Figura 22: Apresenta o painel frontal do programa em Labview 7.0, cujas possibilidades de controle podem ser fornecidas pelo usuário através das pequenas caixas de controle identificadas na interface.

O diagrama de blocos (Figura 23), é dividido em três segmentos. No primeiro, ele controla o motor de passos do monocromador indo até o comprimento de onda a ser adquirido o sinal e é a parte que responde à variação do comprimento de onda feito pelo usuário no painel frontal. No segundo segmento o programa espera um intervalo de tempo desejado pelo usuário entre a aquisição de um sinal e outro definido como o tempo de espera do lock-in (t_l) no painel frontal, já no terceiro segmento o programa faz a aquisição do sinal mostrando-o em um gráfico no painel frontal e o armazenando em um arquivo no formato (.txt). Ainda nesse terceiro segmento é possível ao usuário armazenar o dado juntamente com o desvio padrão da medida.

Continuando, no bloco de diagrama existem duas *DAQ Assistant*, que é uma espécie de assistente que ajuda na comunicação do programa com a placa da *National Instrument*, uma no primeiro segmento do bloco diagrama e outra no terceiro. No primeiro, o sinal para controle do monocromador é uma linha de saída digital enquanto que no terceiro o sinal para controle da aquisição feita pelo *lock-in* é uma linha de entrada analógica.

no próprio *lock-in*. Idealmente, o tempo total de leitura das N amostras deve ser maior que a constante de tempo t_l , para que o programa promedie as flutuações do sinal de saída do *lock-in*. Ainda, se o usuário pretender, o terceiro segmento do bloco de diagramas tem capacidade de repetir todo o procedimento para efetuar mais médias do sinal adquirido em cada comprimento de onda, e isso pode ser feito digitando a média requerida no *Controle dos Dispositivos* no painel frontal.

Para que se entenda melhor a relação entre os tempos envolvidos no experimento a Figura 24 apresenta um esquema representando o sinal do *lock-in* em função do tempo de aquisição, durante uma mudança de comprimento de onda. Uma vez realizada a medida anterior, o motor de passos do monocromador anda até o próximo comprimento de onda a ser medido e o sinal lido (ΔT) varia, sendo representado pelo degrau em preto na Figura 24. Entretanto, devido a constante de tempo t_l do *lock-in*, a troca de comprimento de onda confere à aquisição do sinal a necessidade de um tempo de espera (t_{esp}) para estabilidade da leitura e isso está representada pela curva azul. O t_{esp} também é fornecido pelo usuário no *Controle dos Dispositivos* no painel frontal.

Figura 24: Representação do sinal do lock-in em função do tempo de aquisição, durante uma mudança de comprimento de onda de detecção. N representa o número de amostras (pontos cinza no gráfico) lidas pelo lock-in, com tempo de leitura (Δt_L) entre uma amostra e outra, durante a aquisição de dados. A constante de tempo t_l do lock-in determina o seu tempo típico de resposta a uma variação súbita do sinal.

Em nossas medidas não utilizamos nenhuma média adicional no programa, apenas uma vez escolhido a constante de tempo t_l no amplificador *lock-in* colocamos no programa a espera de 3 vezes esta grandeza, ou seja $t_{esp} = 3t_l$, para que o sinal adquirido fosse confiável. Assim, em todo o experimento, para o sinal do ΔT escolhemos $t_l = 1s$ no *lock-in* e $t_{esp} = 3s$ no programa, e para o sinal da T (transmissão total sem laser) escolhemos como constante de tempo no *lock-in* de $t_l = 100\text{ ms}$ e $t_{esp} = 300\text{ ms}$ no programa, pois a amplitude deste sinal é muito maior do que a amplitude do ΔT , e portanto com ruído muito menor. De modo geral, diante desses parâmetros, como tempo total (t) para cada ponto medido tínhamos $t = N * 2\text{ ms} + t_{esp}$.

4.3 Caracterização da montagem experimental

A normalização da transmissão diferencial, ou seja, do sinal cw-PIA é feita dividindo-se o sinal da variação da transmissão (ΔT) pela transmissão total (T) de modo a obtermos: $\left(-\frac{\Delta T}{T}\right)$, conforme discutido no capítulo 3. Isto é feito a fim de se obter o espectro de absorção fotoinduzida independente das características dos dispositivos ópticos usados. A exemplo, a Figura 25 ilustra a normalização para o sinal cw-PIA na região do infravermelho. Como discutido no capítulo 4.2, nesta região durante a realização do experimento é feita a troca de filtros, colocamos o primeiro filtro RG 610 na varredura de (880-1100) nm e o trocamos pelo segundo RG 1000 na varredura de (1100-1700) nm. A troca ocorre manualmente e os filtros são usados no intuito de que apenas o infravermelho atinja a amostra evitando que a difração de segunda ordem da luz visível também atinja o detector. Na Figura 25, além de exemplificar como o sinal é construído, notamos que a normalização é realmente suficiente para tornar a propriedade da amostra independente dos filtros usados.

Figura 25: Representação da normalização do sinal cw-PIA feito para em nossos espectros. A normalização garante obtermos as propriedades da amostra independente dos filtros usados. Note que as legendas IR610 e IR1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento. Espectro medido para um filme de P3HT/PCBM.

Um fato importante em nossos espectros é que se a amostra tiver uma forte fotoluminescência é preciso subtrair este sinal do ΔT , principalmente na região do visível. Isto foi feito em todos os nosso espectros de transmissão diferencial na região do visível e para isso pegamos o sinal do ΔT com o feixe da lâmpada bloqueado, que chamamos de PL, e subtraímos esta contribuição do próprio valor do ΔT medido, $(\Delta T - PL)$, sendo este resultado usado no processo de normalização.

Para determinar a sensibilidade do aparato, ou seja, o menor sinal detectável, utilizamos uma amostra cujo sinal é praticamente nulo dentro da faixa espectral escolhida para realização da medida, e o resultado do espectro de PA está mostrado na Figura 26. A amostra escolhida foi o filme LbL de P6N. As condições de medidas escolhidas foram: Para o sinal do ΔT , tempo de aquisição no *lock-in* (t_l) de 1 s e 3 s de espera no programa (t_{esp}), já para o sinal de T , (t_l) de 100 ms e (t_{esp}) de 300 ms, em ambos, com leitura de 1500 pontos à 500 Hz e spot do laser na amostra de aproximadamente de 2,9 mm de diâmetro horizontal e 4,0 mm de diâmetro vertical. Nota-se que a melhor performance

do aparato está na região entre 900 nm e 1600 nm, onde o menor sinal detectável é da ordem de $\left|\frac{\Delta T}{T}\right| \sim 5 \times 10^{-6}$.

Figura 26: Espectro de PA do filme LbL de P6N, cujo sinal é menor que o detectável pelo aparato experimental. Essa medida mostra o ruído típico inerente à montagem e, portanto, o menor sinal mensurável nesse aparato com o tempo de aquisição utilizado.

Para comprimentos de onda abaixo de 580 nm e acima de 780 nm, o ruído aumenta consideravelmente porque a transmissão de luz pelo monocromador e detector é muito reduzida comparada com as demais regiões para o visível, conforme ilustra a Figura 27 (a). Uma vez que o sinal adquirido é normalizado pela transmissão total da amostra T , é de se esperar que nas regiões onde a amplitude de T fica consideravelmente menor, a razão $\left(-\frac{\Delta T}{T}\right)$ seja mais ruidosa.

O mesmo ocorre para os comprimentos de onda abaixo de 900 nm e acima de 1650 nm, na região do infravermelho como mostra a Figura 27 (b).

Figura 27: a) Gráfico da intensidade transmitida em função do comprimento de onda na região do visível para filme LbL de P6N. b) Gráfico da intensidade transmitida em função do comprimento de onda na região do infravermelho para filme LbL de P6N. Note que as legendas IR610 e IR1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento.

Mesmo com isso em mente é possível perceber que a relação sinal/ruído da região do visível (600-750) nm é pior do que da região varrida no infravermelho (900-1600) nm na Figura 26 e isto se deve provavelmente à diferença nos detectores utilizados: o de Si para a região do visível tem nep (*noise equivalent power*), que é a medida do ruído intrínseco do detector no sistema, de $5 \cdot 10^{-14} W/\sqrt{Hz}$ em contraste com detector de InGaAs que tem nep de $2,5 \cdot 10^{-14} W/\sqrt{Hz}$, ou seja duas vezes menor que o de Si. Quanto maior o nep , maior o ruído detectado pelo *lock-in*.

Como foi necessária a troca de um monocromador por outro, o sistema fora otimizado usando como referência o sinal da amostra de P3HT/PCBM no infravermelho (em torno de 1000 nm), cujo comportamento é bem descrito na literatura (KINOSHITA et al., 2010). Esta referência é de suma importância, uma vez que é preciso escolher no amplificador *lock-in* a fase desejada para o sinal a ser analisado. Sinais como geração de carga e tripleto, ou seja, provenientes de fotoabsorção induzida são referenciados por nós com fase positiva, conquanto tudo que tenha sinal oposto passa a ser identificado como um pico negativo no sinal: um exemplo disto é o *Photobleaching*, que leva a um aumento da transmissão da amostra (transmissão diferencial positiva).

Ao trocar os monocromadores, mantendo o mesmo suporte, havia um translado espacial de alguns milímetros na posição de suas fendas, de modo que as regiões de *overlap* no feixe de prova,

que eram transmitidas através dos monocromadores, não coincidiram. Uma vez que a otimização para o sinal de ΔT fora feita para o monocromador usado no infravermelho e esta região do *overlap* foi seguramente otimizada na varredura do sinal, ocorrida a troca de monocromadores, já não tínhamos a mesma região do feixe de prova adentrando o monocromador da região visível levando a uma situação em que o sinal (*overlap*) não está melhor otimizado neste caso. A Figura 28 tenta ilustrar a diferença entre a posição espacial relativa das fendas para os monocromadores usados e seu efeito no sinal medido.

Figura 28: Esquema para ilustrar a diferença espacial entre as posições relativas das fendas dos monocromadores (MCs) do visível e do região infravermelho. A elipse vermelha indica, na amostra, o feixe de prova enquanto a elipse em azul indica o feixe de bombeio, já retângulo em laranja indica a região de overlap entre os feixes de bombeio e prova. O quadrado em vermelho indica entrada do MC da região do IR para o qual o experimento foi otimizado, enquanto o retângulo tracejado verde indica a entrada do MC da região Visível. A linha roxa indica a diferença espacial entre as fendas dos MCs e com isso é possível perceber que a mesma região do overlap não adentra os dois MCs.

Por isso, notamos que uma vez feita a normalização do sinal de transmissão diferencial $\left(-\frac{\Delta T}{T}\right)$ não conseguíamos que naturalmente os espectros obtidos com ambos os monocromadores se

juntassem. É possível notar pela Figuras 25 e 29 que na troca de filtros na região do infravermelho, a normalização feita é suficiente para que o espectro não dependa desta variação, mas que diante da diferença de regiões de *overlap* provadas no feixe de luz branca, a normalização já não é a mesma entre ambas, e sim distinta em cada região.

Figura 29: Espectro de absorção fotinduzida para uma blenda de P3HT/PCBM (1:1) em temperatura ambiente com a mudança dos pares monocromador-detector para cada região do espectro a ser analisada: visível e infravermelho. As inscrições Vis, se destinam a região do monocromador do visível, enquanto IR 610 e IR 1000 denotam os filtros utilizados durante o experimento na região do infravermelho.

Diante deste fato, com os resultados já em mãos, decidimos multiplicar por uma constante apropriada cada espectro da região visível, a fim de que os espectros de ambas as regiões se juntem, visto que isso ainda mantém o perfil do espectro para o P3HT/PCBM (Figura 30) e nos proporciona uma análise melhor dos eventos ocorridos. Segue que todos os espectros apresentados no capítulo 5, em que o sinal de absorção fotoinduzida está presente tiveram seus espectros no visível modificados pela multiplicação de uma constante. Apresentamos aqui o espectro referido na Figura 29, já com a multiplicação pela constante.

Figura 30: Espectro de absorção fotinduzida para uma blenda de P3HT/PCBM 1:1 em temperatura ambiente com a mudança dos pares monocromador-detector para cada região do espectro a ser analisada: visível e infravermelho. Aqui os espectro da parte visível foi multiplicado por uma constante. As inscrições Vis, se destinam a região do monocromador do visível, enquanto IR 610 e IR 100 denotam os filtros utilizados durante o experimento na região do infravermelho.

A seguir mostramos a dependência do sinal de ΔT em função da intensidade da lâmpada branca usada no experimento como feixe prova. Para tal, usamos o máximo do sinal no infravermelho em torno de 1000 nm para a amostra de P3HT/PCBM e graficamos os valores do sinal ΔT em função da potência do feixe usando diferentes filtros atenuadores. A curva está mostrada na Figura 31.

Figura 31: Dependência do sinal ΔT em função da potência do feixe da lâmpada. A barra de erro foi gerada fazendo-se médias do sinal ΔT no programa construído em Labview 7.0 apresentado na seção 4.2.

Idealmente neste tipo de experimento o sinal de ΔT deveria ser proporcional à intensidade do feixe de prova. Como visto na Figura 31, o sinal segue aproximadamente essa dependência, com um pequeno desvio em intensidades muito baixas. Esse desvio pode ser devido à uma incerteza em medir corretamente a intensidade da luz branca quando ela é muito fraca.

Ainda na mesma configuração, usando o máximo do sinal no infravermelho em torno de 1000 nm para a amostra de P3HT/PCBM, medimos os valores do sinal ΔT em função da potência do feixe do laser. O resultado está mostrado na Figura 32. A dependência do sinal em função da potência do bombeio é aproximadamente proporcional a raiz quadrada da intensidade do laser, como esperado para uma amostra de P3HT/PCBM, onde a recombinação de cargas é do tipo bimolecular (RB) (HWANG; MOSES; HEEGER, 2008). O ajuste dos dados experimentais pela função raiz quadrada

da potência é razoável, e tem um fator de correlação de aproximadamente 0.99616, o que confirma essa dependência.

Figura 32: Dependência do sinal de ΔT em função da variação da potência do laser de bombeio. A curva vermelha é um ajuste dos dados com a dependência do tipo raiz quadrada da potência. A barra de erro foi gerada fazendo-se médias do sinal ΔT no programa construído em Labview 7.0 apresentado na seção 4.2.

5 Resultados e discussões

5.1 Medidas em filme de P3HT e em blenda de P3HT/PCBM

Para nos certificarmos do bom desempenho da montagem realizamos medidas em amostras cujos espectros de cw-PIA já são bem conhecidos, filmes de P3HT e de P3HT/PCBM feitos pela técnica de *spin-coating*. Realizamos testes para investigar se há degradação significativa dos filmes por ambos feixes, bombeio e prova, nas condições dos nossos experimentos. Os filmes foram mantidos em vácuo à pressão de 3,6 *mbar* em um criostato de circuito fechado de He. A Figura 33 apresenta a diferença entre o sinal de cw-PIA do P3HT/PCBM medido a temperatura ambiente, durante 3 horas de iluminação do primeiro espectro (1°) ao o último (16°). O sinal cw-PIA não apresentou mudança significativa na amplitude sendo, portanto, desprezível a degradação da amostra sob este arranjo experimental de iluminação.

Figura 33: Testes para investigar a degradação sofridas pelos filmes de P3HT:PCBM utilizados durante 3 horas de iluminação por ambos feixes, bombeio e prova. As potências dos feixes de bombeio e prova bem como seus diâmetros na amostra estão indicados na Figura 19 no capítulo 4.2.

Os filmes de P3HT foram resfriados no criostato a diferentes temperaturas indicadas na Figura 34. É possível notar que em (~ 650 nm) e (~ 1000 nm) existem dois picos no espectro cw-PIA devido à presença de polarons, equivalentes aos picos discutidos na Figura 11 para o P3HT. Uma vez que o sinal PAexc equivalente ao pico (1180 nm) é muito pequeno, nas escalas experimentais que alcançamos, a relação sinal/ruído tornou-se também muito pequena e não foi possível identificar este sinal.

Figura 34: Espectros de cw-PIA com variação de temperatura para o filme de P3HT em vácuo. Aqui é possível identificar dois picos devido à presença de cargas em (~ 650 nm) e em (~ 1000 nm) de acordo com a literatura.

Em medidas para o P3HT/PCBM (Figura 35), como no capítulo 3, pudemos perceber que a amplitude do sinal cw-PIA é intensificada pela adição do PCBM à mistura com P3HT e identificamos também ampla banda devido a carga desde aproximadamente 650 nm a 1000 nm, muito próximas também das bandas citadas anteriormente, Figura 11 para o P3HT/PCBM.

Figura 35: Espectros cw-PIA com variação de temperatura do filme de P3HT/PCBM em vácuo. Aqui é possível identificar ampla banda devido à presença de cargas desde (650 nm a 1000 nm) de acordo com a literatura.

É possível notar que o sinal cw-PIA tanto para o filme de P3HT puro quanto para blenda P3HT/PCBM apresentam um pico positivo para $\Delta T/T$ na região de absorção da amostra (< 620 nm) conhecido como *photobleaching*, e além disso, apresentam também comportamento crescente do sinal com a diminuição da temperatura (VOIGT et al., 2008).

Medimos o sinal cw-PIA no comprimento de onda 1000 nm em função da modulação da frequência para o filme de P3HT/PCBM nas temperaturas de 298 K e 50 K e com essas medidas preliminares pudemos estimar o tempo de vida das espécies estudadas (polarons).

Figura 36: Sinal de cw-Pia, no comprimento de onda de prova de 1000nm, em função da frequência de modulação para o P3HT/PCBM em 298K. O tempo de vida das espécies excitadas estimado é de 21,2 μ s.

O tempo de vida estimado foi de 21,2 μ s para o P3HT/PCBM em 298K (Figura 36) e 31,8 μ s para o P3HT/PCBM em 50 K (Figura 37). O resultado está de acordo com os tempos descritos na literatura (KOBAYASHI et al., 2011a), porque com o aumento da temperatura o sinal de cw-PIA se torna reduzido, pois resulta na melhora da mobilidade dos portadores de carga, que por sua vez, resulta na probabilidade de que estes encontrem um parceiro e venham a se recombinar de maneira a desativar o estado anterior. Por isso, o tempo de vida dos polarons gerados na blenda diminui com o aumento da temperatura.

Figura 37: Sinal de cw-Pia, no comprimento de onda de prova de 1000nm, em função da frequência de modulação para o P3HT/PCBM em 50 K. O tempo de vida das espécies excitadas estimado é de 31,8 μ s.

5.2 Medidas em filmes LbL de P3KHT/P6N, P3KHT/PAH e P6N/PSS

A fim de investigar os filmes LbL medimos o sinal cw-PIA em temperatura ambiente, dessa vez com a amostra exposta ao ar. O filme de P3KHT/P6N é um estudo inédito realizado pelo Grupo de Polímeros Bernhard Gross, que tem potencial de aplicação em células solares inovadoras a base de nanodipolos (GARBUGLI et al., 2012). Nesses filmes pudemos observar uma ampla banda similar àquela identificada no filme de P3HT/PCBM feitos por *spin-coating* na faixa espectral de aproximadamente 650 nm a 1000 nm (Figura 38) e creditamos esta banda à presença polarônica no filme, devido à dissociação dos éxcitons produzidos pelo bombeio óptico em polarons positivos

no P3KHT e polarons negativos no P6N (de modo muito semelhante ao que ocorre na blenda P3HT/PCBM - ver Figura 11).

Figura 38: Medida do espectro cw-PIA para o filme LbL de P3KHT/ P6N em temperatura ambiente no ar. Nesse filme pudemos observar uma ampla banda similar àquela identificada no filme de P3HT/PCBM feito pela técnica de spin-coating de aproximadamente 650 nm a 1000 nm e creditamos essa banda à presença polarônica no filme indicando que o filme LbL de P3KHT/P6N possa ser usado na construção de células solares.

Medimos o sinal cw-PIA para os filmes de P3KHT/PAH e de P6N/PSS, onde cada molécula orgânica conjugada encontra-se isolada no filme. Isso deve suprimir o processo de dissociação dos éxcitons e formação de polarons nesses filmes. No filme LbL de P6N/PSS (Figura 39) o sinal cw-PIA é nulo e com isso identificamos que dentro da nossa relação sinal/ruído não determinamos quaisquer sinais de estados de vida longa sendo gerados.

Figura 39: Medida do espectro cw-PIA para P6N/PSS em temperatura ambiente no ar. Dentro da nossa relação sinal/ruído não determinamos quaisquer sinais de estados de vida longa sendo gerados, portanto, obtivemos sinal de cw-PIA nulo.

Ainda, no filme de P3KHT/PAH (Figura 40) há a possibilidade da geração espontânea de carga (como no filme de P3HT puro), resultando em picos de PA em torno de 650 nm e 1000 nm, e o sinal de *photobleaching* na região de 620 nm, mas devido à baixa relação sinal/ruído desse espectro não podemos afirmar com certeza sobre a existência desses sinais.

Figura 40: Medida do espectro cw-PIA para o filme LbL de P3KHT/PAH em temperatura ambiente no ar. Devido à baixa relação sinal ruído desse espectro, não podemos afirmar com certeza sobre a existência de sinal.

As medidas de cw-PIA para o filme LbL de P3KHT/P6N quando comparadas às medidas de cw-PIA para a blenda P3HT/PCBM por *spin-coating*, apresentam um sinal um pouco menor (Figura 41), isso porque não foi levado em conta quanto do bombeio foi absorvido por cada amostra, já que as amostras apresentam absorbâncias diferentes no comprimento de onda de bombeio (405 nm), ver Figura 17.

Figura 41: Comparação entre os espectros cw-PIA obtidos anteriormente para a blenda P3HT/PCBM e para o filme LbL de P3KHT/P6N em temperatura ambiente.

Porém, uma vez que para o P3HT/PCBM o sinal cw-PIA é proporcional a raiz quadrada da intensidade do feixe de bombeio absorvida (capítulo 4, Figura 32), levamos em conta o mecanismos de recombinação bimolecular para ambas blendas e normalizamos os espectros em função da absorção do laser para cada filme pela equação (5.1) abaixo, ou seja, multiplicamos o sinal de cw-PIA $\left(\frac{-\Delta T}{T}\right)$ para o P3HT/PCBM pela equação 5.1. Note que absorção efetiva de cada amostra pelo laser (ABS_{ef}) foi estimada pela diferença entre a potência do feixe laser incidente na amostra e a potência do feixe laser transmitido pela amostra. Medimos então $ABS_{ef} = 48,78$ mW para o filme de P3HT/PCBM e $ABS_{ef} = 14,06$ mW para o filme de P3KHT/P6N.

$$\left(\frac{-\Delta T}{T}\right)_N * \sqrt{\frac{14,06}{48,78}} \quad (5.1)$$

Os espectros normalizados estão representados na Figura 42. Podemos concluir que a amplitude do sinal de cw-PIA, assim normalizado, é maior para o filme LbL de P3KHT/P6N do que para a blenda P3HT/PCBM. Isto é muito importante, pois é uma indicação de que o filme LbL de P3KHT/P6N possa ser intrinsecamente mais eficiente para geração de portadores de carga e/ou que possa estar gerando portadores com maior tempo de vida em relação a blenda por *spin-coating* de P3HT/PCBM.

Figura 42: Espectros cw-PIA normalizados pela raiz quadrada da potência do bombeio absorvida num modelo de recombinação bimolecular para a blenda de P3HT/PCBM e para o filme LbL de P3KHT/P6N em temperatura ambiente.

6 Conclusão

Neste trabalho apresentamos a montagem experimental bem sucedida da técnica cw-PIA. Essa técnica pode gerar importante contribuição no entendimento da fotofísica de semicondutores orgânicos, pois quanto mais entendermos estes processos melhores serão os materiais e as aplicações criados. A técnica também é de grande relevância para o Grupo de Polímeros Bernhard Gross, uma vez que muitos dos estudos e materiais trabalhados aqui são aplicados a dispositivos a base de semicondutores orgânicos cujo estudo dos portadores de carga com tempo de vida longo podem elucidar muitos mecanismos fotofísicos.

A montagem foi testada em filme de P3HT e em filme de blenda (1:1) de P3HT/PCBM feitos pela técnica de *spin-coating*, e foram discutidos importância, aplicação e seus processos fotofísicos.

Além dos resultados encontrados para ambos filmes, que estão de acordo com a literatura atual, também pudemos analisar um novo sistema para geração de cargas fotoinduzidas, baseado em um filme feito pela técnica de automontagem camada-a-camada (*Layer-by-Layer assembly – LbL*) de P3KHT/P6N, sendo a molécula P6N sintetizada pelo Grupo de Polímeros Bernhard Gross do IFSC-USP. Os espectros de cw-PIA normalizados pela absorção óptica do feixe de bombeio demonstraram que o filme LbL de P3KHT/P6N pode ser intrinsecamente mais eficiente para geração de portadores de carga e/ou que pode estar gerando portadores com maior tempo de vida em relação a blenda de P3HT/PCBM feita por *spin-coating*. Por isso, esses filmes LbL podem ser um sistema promissor para dispositivos fotovoltaicos orgânicos e devem ser mais investigados, como exemplo, ter o tempo de vida de seus portadores de carga estimado.

Quanto à montagem experimental, existem muitos aspectos que podem ser melhorados futuramente, como a relação sinal/ruído, o procedimento da troca de monocromadores, etc. Num futuro próximo, espera-se medir o sinal de cw-PIA em função da frequência de modulação para o filme LbL de P3KHT/P6N, afim de estimar o tempo de vida de seus portadores de carga, bem como

investigar o sinal de cw-PIA dos filmes de P3HT/PAH, P6N/PSS e P3KHT/P6N em função da temperatura, além de medir novos filmes de semicondutores orgânicos e fazer espectroscopia cw-PIA diretamente em dispositivos orgânicos como células solares e diodos emissores de luz.

Bibliografia

- ARAÚJO. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de polifluorenos por meio de espectroscopia de filmes ultrafinos e de moléculas isoladas**. 2014. Universidade de São Paulo, Dissertação (Mestrado), 2014.
- BREDAS, J.; STREET, G. **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers** *Accounts of Chemical Research*, 1985.
- BRÜTTING, W. **Physics of organic semiconductors**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- CABANILLAS-GONZALEZ, J.; GRANCINI, G.; LANZANI, G. Pump-Probe Spectroscopy in Organic Semiconductors: Monitoring Fundamental Processes of Relevance in Optoelectronics. **Advanced Materials**, v. 23, n. 46, p. 5468–5485, 2011.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering - Uma introdução*. p. 408, 1991.
- CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W.; HEEGER, a. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- CLARK, J.; LANZANI, G. Organic photonics for communications. **Nature Photonics**, v. 4, n. 7, p. 438–446, 2010.
- CLARKE, T. M.; DURRANT, J. R. Charge photogeneration in organic solar cells. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 11, p. 6736–6767, 2010.
- COUTINHO. **Estudo e caracterização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos**. 2011. Universidade de São Paulo, 2011.
- DYSON, T.; FOCK, H.-; FOR, I.; DYSON, T.; CRATI, S. The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors. v. 335, n. March, p. 1340–1344, 2012.
- GARBUGLI, M.; PORRO, M.; ROIATI, V.; RIZZO, A.; GIGLI, G.; PETROZZA, A.; LANZANI, G. Light energy harvesting with nano-dipoles. **Nanoscale**, v. 4, n. 5, p. 1728–33, 2012.
- HEURISON DE SOUSA E SILVA. **Estudo da adsorção de polieletrólitos e do ordenamento molecular de filmes poliméricos automontados através da óptica não-linear**. 2010. Universidade de São Paulo, 2010.
- HWANG, I.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Photoinduced Carrier Generation in P3HT / PCBM Bulk Heterojunction Materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 4350–4354, 2008.
- KINOSHITA, K.; KOBAYASHI, T.; NAGASE, T.; NAITO, H. Photoinduced Absorption in P3HT/PCBM Bulk Heterostructures. **Materials Science Forum**, v. 658, p. 503–506, 2010.
- KOBAYASHI, T.; KINOSHITA, K.; NAGASE, T.; NAITO, H. Continuous-wave photoinduced absorption studies in polythiophene and fullerene blended thin films. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 83, n. 3, p. 1–7, 2011a.
- KOBAYASHI, T.; TERADA, Y.; NAGASE, T.; NAITO, H. Determination of carrier lifetime in bulk-heterojunction solar cells by continuous-wave photoinduced absorption spectroscopy. **Applied Physics Express**, v. 4, n. 12, p. 3–5, 2011b.
- KÖHLER, A.; BÄSSLER, H. Triplet states in organic semiconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 66, n. 4-6, p. 71–109, 2009.
- LANZANI, G. **The photophysics behind photovoltaics and photonics**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012b.

MIKHNENKO, O. V. **Singlet and triplet excitons in organic semiconductors**. 2012. 2012.

MOTTI, S. G. Espectroscopia não linear de interfaces aplicada ao estudo de transistores poliméricos. p. 87, 2014.

ROMAN, L. S. Aplicações Comerciais Existentes Utilizando Semicondutores Orgânicos Nota Técnica. 2006.

SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

VALENTE, G. T. Fotogeração, migração e dissociação do éxciton em filmes de Polifluorenos (amorfo e ordenados) próximos de interface orgânica/inorgânica. p. 113p, 2012.

VOIGT, S.; ZHOKHAVETS, U.; AL-IBRAHIM, M.; HOPPE, H.; AMBACHER, O.; GOBSCH, G. Dynamical optical investigation of polymer/fullerene composite solar cells. **Physica Status Solidi (B) Basic Research**, v. 245, n. 4, p. 714–719, 2008.

WOLF, H. C. Summary for Policymakers. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2013. 53p. 1–30.

YANG, X.; LI, H.; WANG, Y. C.; WANG, R. Z.; SHENG, C.-X. Continuous-wave photoinduced absorption studies in long lived photoexcitation of π -conjugated polymer and fullerene blended films. v. 9284, p. 92840V, 2014.